

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et génie des matériaux

Présentée et soutenue par :

Sylvain AMAND

le : mardi 17 avril 2012

Titre :

ETUDE PAR SPECTROSCOPIES D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE GLOBALE ET
LOCALE D'UNE MONOCOUCHE HYBRIDE ORGANIQUE-INORGANIQUE
RESPECTUEUSE DE L'ENVIRONNEMENT POUR LA PROTECTION CONTRE LA
CORROSION DE L'ALLIAGE D'ALUMINIUM 2024

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

CIRIMAT UMR 5085

Directeur(s) de Thèse :

Nadine PEBERE - Directrice de recherche / CIRIMAT, Toulouse

Rapporteurs :

Isabelle FRATEUR - Chargée de recherche HDR / ENSCP, Paris

Sébastien TOUZAIN - Professeur à l'Université de La Rochelle / LEMMA, La Rochelle

Membre(s) du jury :

Marco MUSIANI - Directeur de recherche / IENI CNR, Padoue (Italie)

Théodore TZEDAKIS - Professeur à l'Université Paul Sabatier / LGC, Toulouse

Martine VILLATTE - Ingénieur / EADS IW, Suresnes

Nadine PEBERE - Directrice de recherche / CIRIMAT, Toulouse

Isabelle FRATEUR - Chargée de recherche HDR / ENSCP, Paris

Sébastien TOUZAIN - Professeur à l'Université de La Rochelle / LEMMA, La Rochelle

A Elsa

A ma famille

Remerciements

En préambule à ce manuscrit, je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui m'ont soutenu et aidé durant la réalisation de ce travail, effectué au Centre Inter Universitaire de Recherche Ingénierie et Matériaux (CIRIMAT) à Toulouse.

Je remercie vivement ma directrice de thèse, Nadine Pébère, Directrice de recherche au CIRIMAT, pour sa disponibilité, son encadrement de qualité et l'énergie qu'elle a dépensée afin que je puisse réaliser ce travail.

Je souhaite remercier Théodore Tzedakis, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour l'aide qu'il m'a apporté au cours de mon cursus, et pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'adresse également mes remerciements à Isabelle Frateur, Chargée de recherche HDR à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, et à Sébastien Touzain, Professeur à l'Université de La Rochelle, pour avoir accepté de consacrer leur temps à l'examen de ce manuscrit en tant que rapporteurs de ce travail.

Je tiens à remercier spécialement Bernard Tribollet, Professeur au Laboratoire Interface et Systèmes Electrochimiques (LISE), Vincent Vivier, Chargé de recherche CNRS au LISE, Marco Musiani, Directeur de recherche à l'Istituto per l'Energetica e le Interfasi (IENI) et Mark Orazem, Professeur à l'Université de Floride, pour l'aide qu'ils m'ont apporté au cours de ce travail. Leur implication, leurs conseils et leur dévouement sans relâche m'ont permis d'apprendre plus que je ne l'aurai imaginé.

Je remercie également les partenaires du projet SMILE pour le travail que nous avons pu réaliser ensemble. Je tiens à remercier en particulier Martine Villatte de EADS, Konstantin Sipos de Rescoll et Pierre-Jean Lathière de Mapaéro d'avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse. Je pense

également à Florent Deliane de Rescoll et Matthieu Bregegière de Mapaéro, pour les échanges que nous avons eu au cours de ces trois années, et l'ambiance à la fois amicale et professionnelle dans laquelle s'est déroulée notre collaboration.

Mes pensées vont également vers Maëlen Aufray, Maître de conférence à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts Chimiques et Technologiques, pour son aide indispensable, et sa constante bonne humeur.

Je remercie bien entendu très chaleureusement Magaly, Wolfgang et Koenraad, pour leur amitié sans faille, leur soutien, et les formidables moments que nous avons passé ensemble. Sans vous je n'en serais pas là où j'en suis maintenant ; *Nunca les olvidaré*.

Enfin, un grand merci à tout les membres du CIRIMAT, qui ont été nombreux à me soutenir pendant la thèse, je pense en particulier à Serge, Paul, Vincent, John, Alex, Sébastien et tant d'autres que je n'ai malheureusement pas la place de citer. Pour finir, je pense à ma famille, dont le soutien et la confiance m'a amené ici. Merci.

Table des matières

Remerciements	5
Introduction	11
1 Synthèse bibliographique	15
1.1 L'alliage d'aluminium 2024	17
1.1.1 Microstructure	17
1.1.2 Comportement vis-à-vis de la corrosion	18
1.1.2.1 Corrosion par piquûre	18
1.1.2.2 Corrosion galvanique	19
1.2 Inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024	21
1.3 Application du procédé sol-gel aux revêtements anticorrosion	23
1.3.1 Généralités sur le procédé de synthèse par voie sol-gel	23
1.3.2 Revêtements sol-gel hybrides organique-inorganique	25
1.3.2.1 Formulation de revêtements sol-gel hybrides pour la protection contre la corrosion	26
1.3.2.2 Paramètres expérimentaux liés à la réalisation des revêtements sol-gel	28
1.3.2.3 Incorporation des pigments anticorrosion dans les revêtements sol-gel hybrides	30
1.4 Techniques de caractérisation des revêtements sol-gel hybrides	34
1.4.1 Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique globale (SIE) à l'étude des revêtements	36

1.4.1.1	Analyse des spectres d'impédance	36
1.4.1.2	Modèle de loi de puissance	42
1.4.2	Application des techniques électrochimiques locales à l'étude de la corrosion . .	44
1.5	Conclusions	51
2	Matériaux et méthodes d'étude	53
2.1	Matériaux et conditions expérimentales	55
2.1.1	Substrat	55
2.1.2	Préparation de surface	55
2.1.3	Formulation des revêtements hybrides	56
2.1.4	Produits inhibiteurs de corrosion	57
2.1.5	Application et séchage	57
2.2	Méthodes expérimentales	59
2.2.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique globale (SIE)	59
2.2.1.1	Montage et conditions expérimentales	59
2.2.1.2	Reproductibilité des résultats	60
2.2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)	61
2.2.2.1	Montage expérimental	61
2.2.2.2	Positionnement de la sonde sur la rayure	64
2.2.3	Analyse thermique différentielle (ATD)	64
2.2.4	Microscopie électronique à balayage (MEB)	66
2.2.5	Test d'adhérence : mesures de flexion trois points	66
3	Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration	69
3.1	Introduction à l'analyse des résultats d'impédance	71
3.2	Influence des paramètres expérimentaux et de formulation sur les propriétés anticorrosion du revêtement	73
3.2.1	Influence des paramètres expérimentaux	73
3.2.1.1	Influence de l'épaisseur	73

TABLE DES MATIÈRES

3.2.1.2	Influence de la température de séchage	75
3.2.2	Influence de la formulation	78
3.2.2.1	Influence du solvant	78
3.2.2.2	Influence de l'hydrolyse de l'époxysilane	78
3.2.2.3	Ratio amine/organosilane	80
3.2.2.4	Addition d'un époxyde trifonctionnel	85
3.2.3	Conclusions	88
3.3	Analyse des données d'impédance	88
3.3.1	Modèle de loi de puissance	89
3.3.2	Comparaison des ajustements obtenus à partir des différentes représen- tations du modèle de loi de puissance	93
3.3.3	Analyse des profils de résistivité dans l'épaisseur du revêtement	96
3.3.4	Conclusions	99
3.4	Test d'adhérence : Essais de flexion trois points	100
3.4.1	Comparaison entre le vernis dense et le vernis poreux	100
3.4.2	Influence de la préparation de surface	101
3.4.3	Conclusions	105
3.5	Conclusions	106
4	Caractérisation des revêtements pigmentés par SIE et SIEL	109
4.1	Etude des revêtements pigmentés par SIE	111
4.1.1	Pigments inhibiteurs de corrosion incorporés dans le vernis poreux	111
4.1.2	Pigments inhibiteurs de corrosion incorporés dans le vernis dense	114
4.1.3	Conclusions	116
4.2	Etude de revêtements blessés par SIEL	118
4.2.1	Etude des échantillons blessés par cartographie à fréquence fixe	118
4.2.2	Présentation générale des diagrammes d'impédance locale	123
4.2.3	Analyse de la partie haute fréquence des diagrammes	126

4.2.4	Influence de l'électrolyte et de la nature du vernis sur la boucle inductive BF des diagrammes	127
4.2.5	Conclusions	129
4.3	Conclusions	129
Conclusions		131
Bibliographie		133

Introduction

L'alliage d'aluminium 2024 est un matériau très utilisé dans l'industrie aéronautique pour ses bonnes propriétés mécaniques et sa résistance à la corrosion. Les traitements actuels pour protéger ce matériau contre la corrosion consistent en un traitement de surface, habituellement une oxydation anodique chromique qui s'effectue en milieu acide fortement concentré. Ainsi, il est possible de former une couche d'alumine (Al_2O_3) poreuse et de faible épaisseur (2 à 5 μm). Un primaire anticorrosion chromaté d'une vingtaine de micromètres d'épaisseur est ensuite déposé sur la couche d'alumine. Des revêtements de finition et de décoration sont ensuite ajoutés, pour atteindre une épaisseur totale d'environ 60 μm .

Les systèmes actuels contiennent donc du chrome hexavalent sous forme de chromate de zinc ou de strontium qui limite le risque de corrosion et assure une action biocide dans les réservoirs de carburant grâce aux propriétés anti-microbiennes du chromate. Or, le chrome hexavalent est un composé classé cancérigène, mutagène, et toxique pour la reproduction. Son utilisation a été interdite ou restreinte dans de nombreuses applications et par de nombreuses réglementations, dont la directive européenne REACH (Regulation, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals). Dans ce contexte, le projet SMILE (Surface Mono-Innovative Layer for Environment), dans le cadre duquel s'inscrivent ces travaux de thèse, consiste à développer un revêtement unique en remplacement des trois couches traditionnelles (anodisation, primaire et finition).

Le concept SMILE est de développer un film monocouche, fin, actif, composite, multifonctionnel et applicable par aspersion. Il s'agit d'un système auto-réparateur libérant des principes actifs anti-microbiens et inhibiteurs de corrosion. D'autre part, l'application par aspersion permettra de traiter de grandes pièces, directement avant la ligne d'assemblage de l'avion, avec des infrastructures

moins coûteuses. Le revêtement monocouche sera de type hybride organique-inorganique, et permettra d'obtenir à la fois un effet barrière important et une bonne adhésion sur l'alliage d'aluminium 2024. Le projet SMILE a été formé autour d'un consortium d'entreprises (Airbus, EADS IW, Dassault, L'Electrolyse, Mapaéro, Rescoll) et de laboratoires de recherche (Laboratoire de chimie des polymères organiques (LCPO) et Unité sciences du bois et des biopolymères (US2B) à Bordeaux, et le CIRIMAT à Toulouse).

Cette thèse, articulée autour de quatre chapitres, est consacrée à la caractérisation des performances de ce type de revêtements vis-à-vis de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024, en particulier à l'aide des spectroscopies d'impédance électrochimique globale (SIE) et locale (SIEL).

La première partie de ce mémoire présentera une synthèse bibliographique. Nous aborderons tout d'abord la problématique de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024, et nous présenterons une sélection d'inhibiteurs de corrosion de cet alliage, susceptibles de remplacer les inhibiteurs chromatisés. Le procédé sol-gel sera ensuite introduit. Le cas particulier des revêtements hybrides organique-inorganique sera présenté et les différents paramètres liés à leur réalisation ainsi que leur influence sur les propriétés anticorrosion des revêtements seront détaillés. Parmi les différentes techniques utilisées pour caractériser les revêtements vis-à-vis de la protection contre la corrosion, la technique SIE sera exposée, en s'appuyant sur divers exemples de la littérature. A la suite de cet état de l'art, un modèle permettant d'accéder à une analyse plus aboutie des données d'impédance sera présenté. Enfin, les techniques électrochimiques locales seront décrites, en particulier, la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL).

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les matériaux qui ont été utilisés au cours de ces travaux. Les montages et les conditions expérimentales de la SIE et de la SIEL seront détaillés. Les techniques d'analyse complémentaires employées, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermique différentielle (ATD), et le test d'adhérence de flexion trois points seront ensuite exposés.

Dans le troisième chapitre, les résultats de caractérisation par SIE des revêtements en fonction de divers paramètres (épaisseur, température de séchage, formulation) seront présentés. Cette étape permettra de sélectionner différents vernis (revêtements sans pigments inhibiteurs de corrosion), selon leurs propriétés barrière et la réponse obtenue à l'interface métal/revêtement. De façon classique, les diagrammes d'impédance sont caractérisés par une dispersion en fréquence, exprimée en termes de « Constant phase element » (CPE) en haute et basse fréquences. Ce comportement sera analysé dans le domaine haute fréquence dans une deuxième partie, à l'aide d'un modèle de loi de puissance, permettant d'obtenir des profils de résistivité dans l'épaisseur du revêtement et au cours du temps d'immersion. A la suite de ces résultats, des tests d'adhérence par flexion trois points seront présentés à titre exploratoire.

Enfin, dans le quatrième et dernier chapitre, les revêtements contenant différents pigments inhibiteurs de corrosion seront étudiés. Dans une première partie, basée sur l'utilisation de la SIE, l'influence de la nature et de la concentration des pigments (dans des vernis de porosité différente) est étudiée. Puis, un défaut artificiel (rayure) est effectué sur différents systèmes dans le but d'étudier l'action cicatrisante des pigments inhibiteurs incorporés dans les revêtements. A cette fin, la SIEL est utilisée, et permettra à l'aide de spectres locaux et de cartographies, de comparer l'efficacité de plusieurs pigments en fonction de la matrice organique-inorganique dans laquelle ils sont incorporés.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique

Sommaire

1.1	L'alliage d'aluminium 2024	17
1.1.1	Microstructure	17
1.1.2	Comportement vis-à-vis de la corrosion	18
1.1.2.1	Corrosion par piqûre	18
1.1.2.2	Corrosion galvanique	19
1.2	Inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024	21
1.3	Application du procédé sol-gel aux revêtements anticorrosion	23
1.3.1	Généralités sur le procédé de synthèse par voie sol-gel	23
1.3.2	Revêtements sol-gel hybrides organique-inorganique	25
1.3.2.1	Formulation de revêtements sol-gel hybrides pour la protection contre la corrosion	26
1.3.2.2	Paramètres expérimentaux liés à la réalisation des revêtements sol-gel	28
1.3.2.3	Incorporation des pigments anticorrosion dans les revêtements sol-gel hybrides	30
1.4	Techniques de caractérisation des revêtements sol-gel hybrides	34
1.4.1	Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique globale (SIE) à l'étude des revêtements	36
1.4.1.1	Analyse des spectres d'impédance	36
1.4.1.2	Modèle de loi de puissance	42
1.4.2	Application des techniques électrochimiques locales à l'étude de la corrosion	44
1.5	Conclusions	51

1.1. L'alliage d'aluminium 2024

Une synthèse bibliographique des différentes thématiques abordées dans ces travaux de thèse est présentée dans ce chapitre. Tout d'abord, une description succincte du substrat permettra de positionner l'alliage d'aluminium 2024 dans le contexte de sa protection contre la corrosion, et sera suivie d'un bilan sur les inhibiteurs de corrosion utilisés dans les revêtements sol-gel. Les revêtements obtenus par voie sol-gel, en particulier les revêtements hybrides organique-inorganique seront présentés. L'incorporation de pigments inhibiteurs de corrosion dans les revêtements sera ensuite discutée. Enfin, les techniques principales de caractérisation des revêtements seront présentées.

1.1 L'alliage d'aluminium 2024

L'alliage d'aluminium 2024 est un matériau dont les principaux éléments d'alliage sont le cuivre (4 %) et le magnésium (1,5 %). D'autres éléments sont également présents en faible quantité tels que le fer, le manganèse, le silicium ou le zinc. La spécificité des alliages de la série 2000 réside dans une résistance mécanique élevée obtenue par un durcissement structural qui résulte de la formation de précipités dits durcissants lors de traitements thermiques adaptés [1]. Ainsi, ajoutés à sa faible masse volumique, les hautes caractéristiques mécaniques de l'alliage d'aluminium 2024 font de celui-ci un matériau de structure très employé dans le domaine aéronautique. Le durcissement structural est responsable de l'établissement d'une microstructure très hétérogène avec la formation de particules intermétalliques de différentes tailles et de différentes compositions.

1.1.1 Microstructure

De nombreuses études ont porté sur la caractérisation microstructurale de l'alliage 2024. La figure 1.1 présente une micrographie obtenue au microscope électronique à balayage (MEB) de la microstructure de l'alliage d'aluminium 2024 [2]. Différentes phases apparaissent et leur composition a été analysée par EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Certaines particules ont une forme arrondie et régulière (1 à 10 μm). Les spectres EDS (à gauche de la micrographie) indiquent que ces particules intermétalliques sont riches en Cu, Al, et Mg. Ces particules sont identifiées comme la phase S (Al_2CuMg) [3] [4] [5]. D'autres particules ont une forme plus irrégulière, et peuvent atteindre 40 μm . Les spectres EDS (à droite de la micrographie) montrent que ces particules sont riches en Al, Cu, Fe

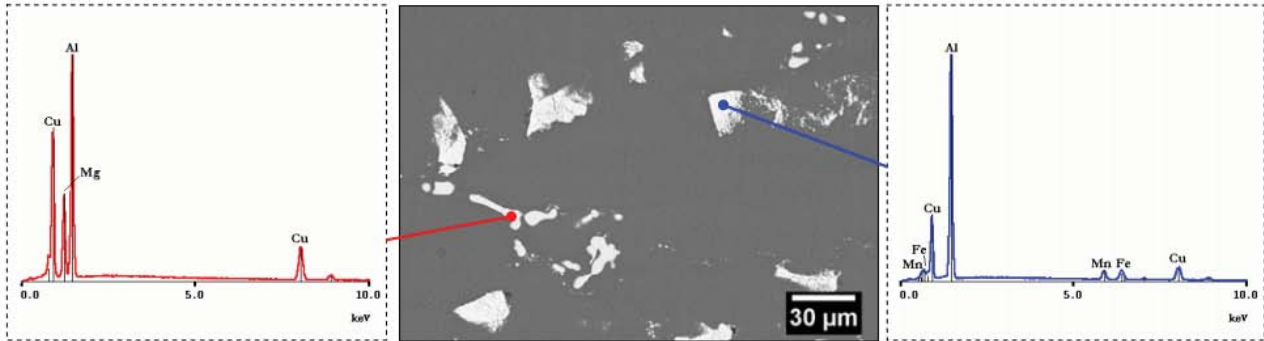


FIGURE 1.1 – : Micrographie obtenue au MEB en électrons rétrodiffusés montrant les différentes particules intermétalliques grossières de l’alliage 2024 et spectres EDS correspondant, d’après Boisier [2]

et Mn. Il est évident que les particules intermétalliques grossières auront un rôle primordial dans le comportement de l’alliage vis-à-vis de la corrosion. La fraction surfacique de ces dernières représente environ 4 % du matériau. Une analyse fine de la microstructure de l’alliage 2024 par microscopie électronique en transmission (MET) a mis en évidence la présence de particules dispersoïdes de type $\text{Al}_2\text{Mn}_3\text{Cu}_2$ avec une longueur moyenne de 200 nm et dont la distribution est homogène au sein de la matrice [3].

1.1.2 Comportement vis-à-vis de la corrosion

1.1.2.1 Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre consiste en une dissolution rapide du métal sur des sites discrets de la surface, alors que le reste de cette surface n’est pas attaquée [6].

L’aluminium et ses alliages, comme tout métal recouvert d’un film passif, est sensible à la corrosion par piqûre. Elle se produit au contact d’ions halogénures, plus particulièrement au contact de l’ion Cl^- , très agressif vis-à-vis de l’aluminium de par son faible diamètre et son caractère polaire. La corrosion par piqûre se produit en deux étapes (Figure 1.2) : une phase d’amorçage et une phase de propagation. Durant la phase d’amorçage, les ions Cl^- sont adsorbés sur le film d’oxyde naturel [1], qui se rompt aux points faibles, avec formation de microfissures de quelques nm de large. Sur le grand nombre de piqûres amorcées, seules quelques-unes vont se propager [7]. Au fond de la cavité, l’aluminium s’oxyde selon la réaction 1.1 [1]. Les ions Al^{3+} formés s’hydrolysent au contact de l’eau selon la réaction 1.2 [8].

1.1. L'alliage d'aluminium 2024

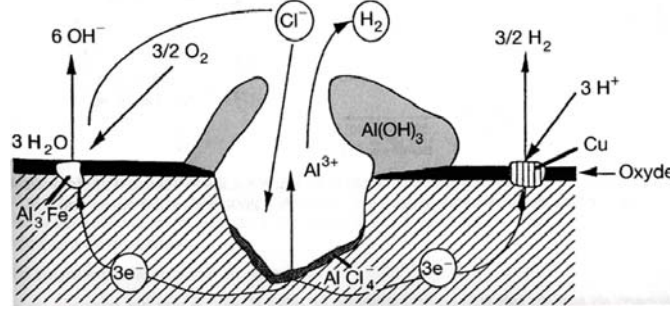
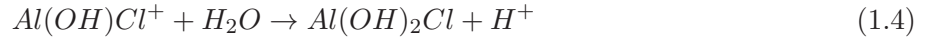


FIGURE 1.2 – Mécanisme de la corrosion par piqûre de l'aluminium, d'après Vargel [1]

La présence des ions Al^{3+} crée un champ électrique qui déplace vers le fond de la piqûre les ions Cl^- pour neutraliser chimiquement la solution [1]. Ces ions, présents en grande quantité dans la cavité, réagissent avec l'hydroxyde d'aluminium selon la réaction 1.3 [8]. Enfin, le milieu s'acidifie selon les réactions 1.2 et 1.4 et cause l'auto-propagation de la piqûre [8].



1.1.2.2 Corrosion galvanique

Le processus de corrosion galvanique s'initie lorsque deux matériaux ayant des potentiels électrochimiques différents sont en contact dans un électrolyte. Un équilibre s'établit et confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l'anode. Les alliages qui présentent des hétérogénéités de phases sont concernés par cette forme particulière de corrosion. Dans le cas de l'alliage 2024, certains auteurs ont mesuré les potentiels de corrosion des différentes particules intermétalliques (isolées de la matrice) de manière à établir les relations gouvernant les couplages galvaniques dans l'alliage. Ainsi, il s'avère que le potentiel de corrosion des particules de type Al_2CuMg se situe dans la gamme de potentiels allant de -0,94 à -0,88 V/ECS dans une solution contenant des ions Cl^- [9] [10] [11] [12]. Pour des concentrations similaires en ions chlorures, le potentiel de corrosion de la

matrice d'aluminium est généralement plus élevée avec pour valeur : $-0,84$ V/ECS [10] ou encore $-0,82$ V/ECS [12]. Par conséquent, la différence de potentiel entre la matrice et les particules Al_2CuMg induit un couplage galvanique local où la particule Al_2CuMg est l'anode et la matrice est la cathode. Ce comportement a été vérifié par plusieurs auteurs en milieu neutre ou acide contenant des ions Cl^- [4] [3] [10]. La dissolution préférentielle du magnésium et de l'aluminium de la particule donne lieu à

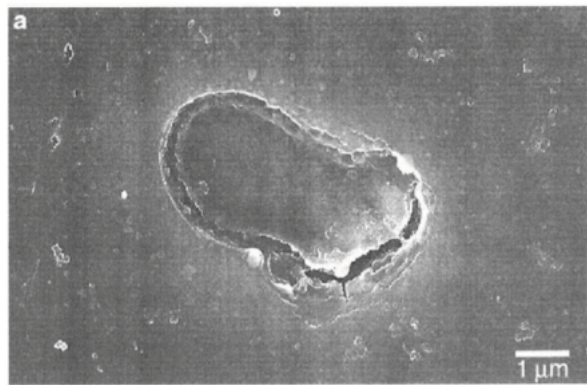


FIGURE 1.3 – Micrographie MEB d'une phase S et de la crevasse périphérique formée pendant l'exposition à une solution de NaCl ($\text{pH} = 4$), d'après Buchheit et coll. [4]

un enrichissement en cuivre de celle-ci [10]. Lorsque le temps d'immersion augmente, l'enrichissement en cuivre de la particule induit une augmentation de son potentiel, qui devient alors supérieur à celui de la matrice [10]. Il y a inversion du couplage : les particules résiduelles deviennent alors des sites cathodiques et la matrice adjacente devient anodique. Il en découle une forte dissolution chimique de la matrice adjacente aux différentes particules (figure 1.3).

Jorcin et coll. [13] ont étudié le rôle du cuivre dans le phénomène de corrosion galvanique entre les particules intermétalliques et la matrice de l'alliage d'aluminium. A l'aide d'un couple modèle aluminium pur / cuivre pur, les auteurs ont montré que les processus de corrosion étaient restreints à l'interface Al pur / Cu pur (Figure 1.4a). Les auteurs montrent que l'interface aluminium/cuivre est le siège d'une cinétique de réduction de l'oxygène très élevée. Cette dernière induit la formation d'ions OH^- qui engendre une augmentation rapide du pH au niveau de l'interface et entraîne la dissolution de la matrice adjacente. Ceci donne lieu à la formation d'une crevasse à l'interface, et à la re-déposition de cuivre en périphérie de la particule. Ce dépôt de cuivre a pour effet d'augmenter la surface cathodique et le nombre de sites potentiels de corrosion galvanique [14]. Un phénomène similaire est observé sur

1.2. Inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024

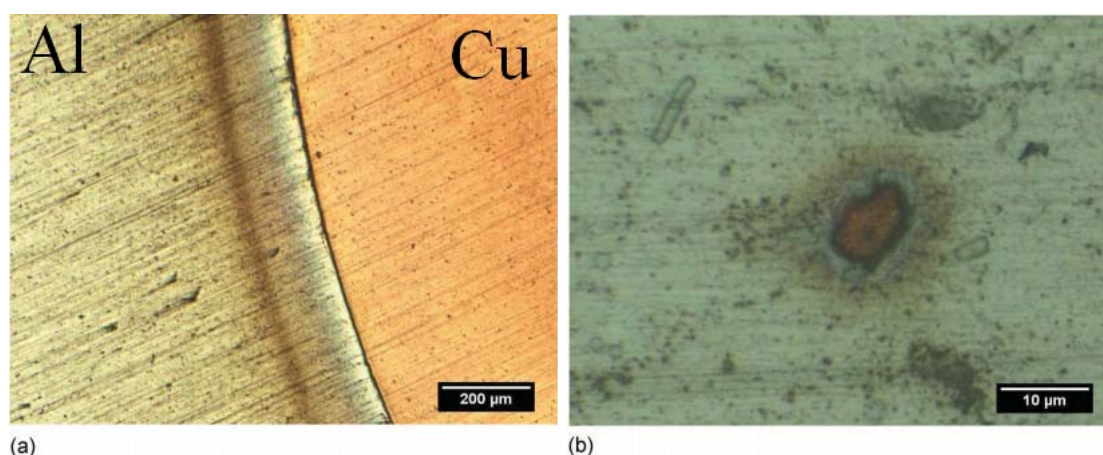


FIGURE 1.4 – Micrographie après 24 h d’immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,001 M (a) de l’interface du couple Al pur/Cu pur et (b) d’une particule de cuivre incrustée dans l’aluminium pur, d’après [13]

un cluster de cuivre de petite taille (de l’ordre de $10\text{ }\mu\text{m}$) qui a été incrusté dans l’aluminium lors du polissage de l’échantillon (Figure 1.4b). La particule et son environnement agissent comme un microcouple. On observe à nouveau la formation d’une crevasse à l’interface Al/Cu, et la re-déposition du cuivre sur l’aluminium à proximité de la particule de cuivre.

1.2 Inhibition de la corrosion de l’alliage d’aluminium 2024

Dans cette partie nous ne présenterons que quelques pigments inhibiteurs de corrosion susceptibles de remplacer les chromates et actuellement incorporés dans les revêtements sol-gel. Parmi les produits minéraux, les sels de terres rares ont été largement étudiés au cours des dernières années [15, 16, 17, 18, 19, 20]. Le cérium, notamment, a été la source de plusieurs études. En 1986, Hinton et coll. [15] ont testé plusieurs sels de terres rares, parmi lesquels le composé CeCl_3 s’est distingué par son efficacité pour protéger l’alliage d’aluminium 7075 de la corrosion sous contrainte et de la corrosion caverneuse, avec une concentration optimale comprise entre 100 et 1000 ppm. Des anions autres que l’ion chlorure ont été testés (SO_4^{2-} , CH_3COO^-), mais se sont révélés moins efficaces dans le cas des alliages de la série 7000.

Mansfeld et coll. ont élaboré un procédé [16] qui consiste à modifier la surface de l’alliage 2024, en enlevant une partie du cuivre superficiel. L’éprouvette est ensuite plongée dans une solution de

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ portée à ébullition, puis dans une solution de Na_2MoO_4 . L'échantillon subit une trempe finale dans une solution de CeCl_3 chaud. Ce procédé permet d'augmenter la valeur du potentiel de piquûre, ce qui le rend moins sensible à la corrosion. L'éprouvette immergée pendant 30 jours dans une solution de NaCl 0,5 M ne présente aucune forme de corrosion. Seon et coll. [18] montrent que les sels de cérium ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, CeCl_3) contrôlent la réaction cathodique en précipitant l'hydroxyde de cérium $\text{Ce}(\text{OH})_3$ dans les zones de pH élevé. Aldykewicz et coll. [17] ont polarisé cathodiquement un échantillon d'alliage 2024 en présence de CeCl_3 . Les particules intermétalliques les plus nobles de l'alliage sont alors le siège de la réduction de l'oxygène, qui augmente localement le pH. Ceci facilite la dissolution de l'alumine et la précipitation de l'hydroxyde de cérium $\text{Ce}(\text{OH})_3$ à la surface des particules intermétalliques, confirmant les travaux de Seon et coll. [18]. Aldykewicz et coll. [17] proposent un mécanisme qui conduit à la formation du précipité CeO_2 insoluble, qui bloque les sites cathodiques et diminue ainsi la réaction de réduction de l'oxygène.

En 1998, Twite et Bierwagen [21] ont réalisé une synthèse bibliographique sur les inhibiteurs de la corrosion de l'aluminium, y compris les inhibiteurs organiques. Les auteurs indiquent que la plupart de ces inhibiteurs sont sous la forme d'acides faibles qui forment des sels insolubles à la surface du matériau. Les inhibiteurs organiques susceptibles d'être utilisés dans un revêtement sol-gel sont présentés ci-après.

L'action du benzotriazole (BTA) pour inhiber la corrosion de l'aluminium pur et de l'alliage d'aluminium 2024 a été étudié par Casenave [22]. L'auteur a identifié le BTA comme un inhibiteur cathodique, en traçant les courbes de polarisation de l'alliage d'aluminium 2024 dans une solution de NaCl (0,5 M) et de BTA (8,4 mM). Cet inhibiteur a été testé sur de l'aluminium pur. Son manque d'efficacité dans ce cas confirme que si le BTA est un bon inhibiteur de la corrosion de l'alliage 2024, c'est parce qu'il agit comme un inhibiteur de la corrosion du cuivre. Plus récemment, Zheludkevich et coll. [23] [24] ont également étudié le comportement inhibiteur du BTA, notamment en l'encapsulant dans des réservoirs silicatés.

La 8-hydroxyquinoléine (8-HQ) est un autre exemple d'inhibiteur organique. Il s'agit d'une molécule capable de former des complexes insolubles avec la plupart des cations métalliques [25]. Niki et coll. [26] ont montré que cette molécule inhibait notamment le processus anodique de dissolution du cuivre en

1.3. Application du procédé sol-gel aux revêtements anticorrosion

formant un film chimisorbé à la surface du métal. Casenave [27] a également étudié cette molécule dans le cadre de l'inhibition de la corrosion de l'alliage 2024. L'auteur a mis en évidence par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique couplées à des analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) que la 8-HQ renforce l'effet protecteur de la couche d'oxyde naturelle de l'aluminium et de l'alliage 2024, en formant un chélate d'oxinate d'aluminium insoluble. Casenave et coll. [27] ont mis en évidence un effet de synergie entre le BTA et la 8-HQ. Les densités de courant anodiques obtenues en présence du mélange de ces deux produits sont plus faibles que celles mesurées en présence des produits utilisés séparément.

1.3 Application du procédé sol-gel aux revêtements anticorrosion

Le procédé sol-gel est une méthode de synthèse chimique qui permet de créer un réseau d'oxydes par des réactions de condensation progressives de précurseurs moléculaires dans un milieu liquide. La première trace de procédé sol-gel date de 1845 [28]. Il s'agissait de la formation de gel de silice initié spontanément par l'humidité de l'air à partir de tétralcoxysilane $\text{Si}(\text{OEt})_4$. En 1939 un brevet fut déposé par Geffcken et Berge [29] concernant un procédé de dépôt sol-gel par la méthode de trempage sur des verres industriels. Les premiers sol-gel à base de silice ont été développés dans les années 50 par Roy et coll. [30] dans le but de synthétiser de nouveaux oxydes céramiques. Le procédé qui implique l'hydrolyse du précurseur tétraéthoxysilane (TEOS), fût breveté en 1971 [31].

1.3.1 Généralités sur le procédé de synthèse par voie sol-gel

Le procédé « sol-gel » comporte de nombreux avantages comme une température de polymérisation basse qui permet de ne pas altérer le substrat et de minimiser la dégradation d'espèces telles que les inhibiteurs organiques. Il permet de produire des films minces sur des surfaces complexes et le produit fini ne comporte pas d'impuretés ni de déchets et élimine l'étape du rinçage. Ce procédé permet aujourd'hui de synthétiser des matériaux de formes différentes (massifs, fibres, revêtements, particules) d'une très grande pureté pour des domaines d'application variés, tels que l'optique, l'électronique, le thermique, la chimie ou encore le biomédical.

Le procédé de synthèse par voie sol-gel repose sur les réactions d'hydrolyse et de condensation

d'alcoxydes métalliques $M(OR)_n$. L'élément inorganique à la base de ces alcoxydes est souvent le silicium, mais il peut être remplacé par le zirconium (ZrO_2) [32]. Voevodin et coll. [33] ont montré qu'il est également possible d'obtenir un revêtement sol-gel hybride, basé d'une part sur un alcoxyde de silicium, le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GPTMS), et d'autre part sur un alcoxyde de zirconium, le tétra-n-propoxyzirconium (TPOZ). Il est également possible de remplacer le silicium par l'aluminium ou le titane. La polymérisation sol-gel peut se dérouler en milieu aqueux ou non-aqueux [34]. Nous nous intéresserons ici au procédé en milieu aqueux qui est le plus répandu. Les alcoxydes de silicium ne sont pas miscibles dans l'eau et nécessitent l'ajout d'un co-solvant (de type alcool primaire) pour que la réaction d'hydrolyse se produise. Le procédé sol-gel, présenté sur la figure 1.5, fait intervenir une succession de réactions d'hydrolyse des groupements alcoxydes (réactions 1 à 1'''), suivie de réactions de condensation : par oxolation (désalcoolation - réaction 2), et par alcoxylation (déshydratation - réaction 3). Les réactions d'hydrolyse et de condensation sont simultanées, voire compétitives. Elles

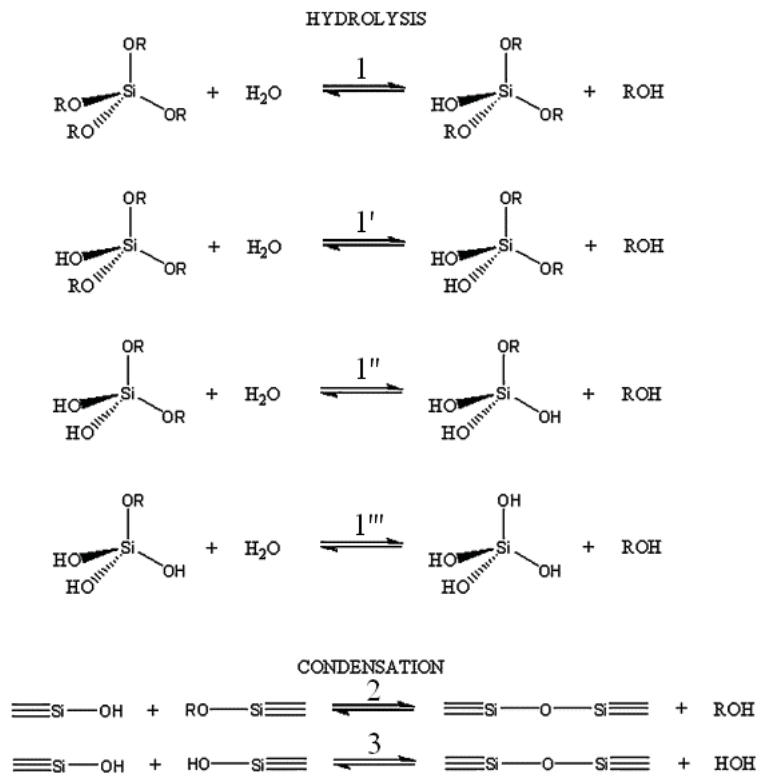


FIGURE 1.5 – Réactions d'hydrolyse et de condensation impliquées dans la formation de revêtements à base d'alkoxysilane par voie sol-gel, d'après Wang et coll. [35]

1.3. Application du procédé sol-gel aux revêtements anticorrosion

mettent en jeu des mécanismes d'addition et de substitution nucléophile qui impliquent des étapes réactionnelles intermédiaires. Au début de la réaction sol-gel, le système se trouve à l'état liquide et se compose de monomères partiellement hydrolysés, d'oligomères et de macromolécules de petite taille. Après un certain temps, appelé temps de gélification, la succession des réactions d'hydrolyse et de condensation permet à la solution de se transformer en gel. Le gel est alors un solide formé par le réseau d'oxydes dans lequel sont piégées les molécules de solvant. Le temps de gélification dépend de la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation. Dans le cas des alcoxydes de silicium, l'hydrolyse est lente, et il est indispensable d'ajouter un catalyseur dans le système. En 1997, Asomoza et coll. [36] ont mis en évidence, par la méthode de calorimétrie, l'influence du pH du sol sur les vitesses de réaction d'hydrolyse et de condensation et sur le temps de gélification. Ils ont montré que pour un pH neutre ($\text{pH} = 7$), la réaction d'hydrolyse se produit de façon périodique toutes les 6,5 heures alors que la réaction de condensation se produit dès que l'hydrolyse a débuté. A $\text{pH} = 3$, la réaction d'hydrolyse est favorisée. En revanche, en milieu basique ($\text{pH} = 9$), c'est la polycondensation qui est favorisée. Le gel sec est obtenu par élimination du solvant grâce à une étape de séchage au cours de laquelle la pression capillaire du liquide entraîne un effondrement de la structure qui s'accompagne d'une forte densification du matériau.

1.3.2 Revêtements sol-gel hybrides organique-inorganique

Les difficultés rencontrées pour obtenir un revêtement épais, de l'ordre du micromètre sans craquelures, et les températures de séchage trop élevées, ont conduit à des alternatives aux revêtements sol-gel purement inorganiques. L'ajout d'une partie organique dans le revêtement a permis l'obtention de revêtements hybrides, organique-inorganique, qui peuvent être obtenus suivant deux méthodes. La première méthode consiste à incorporer un polymère organique dans le sol, sans qu'il y ait de liaisons covalentes entre les phases organique et inorganique, qui sont alors liées par des liaisons de Van der Waals [23]. En 2001, Du et coll. [37] ont élaboré des revêtements hybrides sur un alliage d'aluminium 2024 en rajoutant une résine époxyde à une solution de sol-gel. Par rapport à un revêtement organique, l'insertion de la partie inorganique du sol-gel hybride a permis d'augmenter la durée de vie du revêtement, ainsi que sa résistance à l'abrasion. En outre, il a été possible d'introduire divers pigments, dont des sels inorganiques inhibiteurs de corrosion, et de faire un revêtement en une seule

étape.

La seconde méthode consiste à associer un précurseur purement inorganique $\text{Si}(\text{OR})_4$ avec un précurseur de type organoalcoxysilane $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ dans lequel R' est un groupement organique. Il se forme alors des liaisons covalentes entre les deux types de précurseurs grâce aux réactions de condensation détaillées précédemment. Le précurseur purement inorganique utilisé généralement est le TEOS. Les organoalcoxysilanes utilisés contiennent le plus souvent les groupements époxyde, vinyle ou méthacrylique (Figure 1.6).

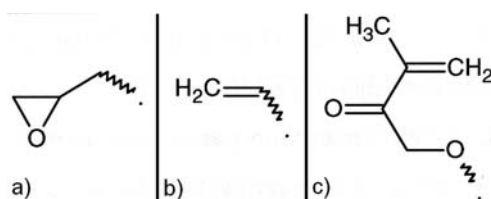


FIGURE 1.6 – Groupements organiques classiques présents dans les organoalcoxysilanes utilisés pour la mise en œuvre de revêtements hybrides organique-inorganique par voie sol-gel : a) époxyde, b) vinyle et c) méthacrylique

Les revêtements sol-gel hybrides organique-inorganique sont donc composés de plusieurs produits, dont un organoalcoxysilane, un agent organique, un précurseur et un solvant. La littérature révèle une grande diversité dans les formulations réalisées. Dans la partie suivante, nous allons présenter quelques formulations, et discuter leurs différences.

1.3.2.1 Formulation de revêtements sol-gel hybrides pour la protection contre la corrosion

Les travaux de Du et coll. [37] sur la synthèse de revêtements sol-gel en tant que revêtements anti-corrosion pour alliages d'aluminium montrent que l'utilisation de différents organoalcoxysilanes influe sur les performances des revêtements. D'une manière générale, l'utilisation d'époxydes permet d'obtenir une bonne adhérence du revêtement sur le substrat. L'un d'entre eux, le (3-glycidoxypropyl) triméthoxysilane, appelé GPMS [38], GPTMS [39], GPTS [40], ou encore GLYMO [41] (nom commercial), est fréquemment utilisé. Les travaux de Du et coll. [37] montrent que le GLYMO associé à une résine époxyde et un alcoxyde d'aluminium permet d'obtenir un revêtement imperméable, possédant une excellente résistance à l'abrasion et une bonne adhérence humide. Parmi les autres organoalcoxy-

1.3. Application du procédé sol-gel aux revêtements anticorrosion

silanes testés, les vinylsilanes ont également montré de bonnes propriétés d'adhérence, bien que moins bonnes que celles obtenues avec le GLYMO. Le groupement vinyl est moins hydrophile que le groupement époxyde, ce qui peut expliquer cette différence. Les autres revêtements, à base d'aminosilanes, se sont avérés être perméables.

Les travaux de Liu et coll. [38] illustrent trois exemples utilisant respectivement comme organoalcoxysilanes : le vinyltriméthoxysilane (VMS), le [3-(méthacryloxy)propyl] triméthoxysilane (MPMS) et le GLYMO. Les solutions utilisées sont composées de ces organoalcoxysilanes, avec de l'éthanol et des proportions variables de TEOS (de 0 à 30 %). Le TEOS permet de densifier le revêtement en formant des structures contenant du SiO_2 . Cependant les auteurs montrent qu'une trop grande quantité de TEOS dans la formulation (25 à 30 %) détériore les propriétés du revêtement (visible à l'augmentation du courant de corrosion). L'utilisation de plusieurs fonctions alcoxydes permet d'obtenir des performances anticorrosion différentes : en présence de VMS, la corrosion apparaît au bout de 9 à 12 jours d'exposition au brouillard salin, alors qu'en présence de GLYMO ou de MPMS, elle apparaît plus tôt (6 jours). Les auteurs ont montré à l'aide d'analyses au microscope électronique à balayage (MEB) que le revêtement à base de VMS ne présente pas de défauts à la surface, alors que ceux à base de MPMS et GLYMO ont respectivement des craquelures et des trous. La présence de ces défauts explique les résultats obtenus en corrosion. Les auteurs n'expliquent pas les raisons des mauvais résultats obtenus avec le GLYMO, qui apparaissent contradictoires avec les résultats de Du et coll. [37]. La présence de la résine époxyde, qui augmente la proportion de partie organique dans les revêtements obtenus par Du et coll. [37], pourrait participer à l'amélioration des propriétés du film.

L'équipe de Zheludkevich et coll. utilise fréquemment le GLYMO en tant qu'organoalcoxysilane [23] [39] [42] [43], associé au TEOS et au propanol. Ces revêtements, caractérisés à l'aide du microscope à force atomique (AFM) et du MEB [39], ne présentent ni défauts ni craquelures. Les revêtements ont été caractérisés par des mesures électrochimiques dans une solution de NaCl 0,005 M. Zheludkevich et coll. [39] utilisent les valeurs de la résistance de polarisation pour quantifier la résistance à la corrosion du système, et évaluent une activité conséquente dans les premières heures d'immersion, soit un résultat proche de celui obtenu par Liu et coll. [38]. Les premiers signes de corrosion sont apparus après 60 h d'immersion dans une solution de NaCl 0,005 M. L'apparition d'une piqûre a coïncidé avec l'apparition d'une nouvelle constante de temps sur le diagramme d'impédance électrochimique.

1.3.2.2 Paramètres expérimentaux liés à la réalisation des revêtements sol-gel

Outre la formulation, la préparation de la surface du matériau, la technique de dépôt (dip-coating, pulvérisation, et spin-coating), la température et le temps de séchage utilisés, et l'épaisseur obtenue pour le revêtement sont des facteurs qui doivent être pris en compte, car ils influencent les performances du revêtement vis-à-vis de la corrosion. Ces différents paramètres sont discutés ci-dessous.

Les revêtements sol-gel permettent d'obtenir une bonne adhérence sur le substrat. Néanmoins, il est nécessaire de préparer le matériau pour obtenir un état de surface reproductible et une optimisation de l'adhérence. Les traitements consistent à dégraisser la surface puis à la décaper, afin de renouveler la couche d'oxyde naturellement présente. Dans les travaux de Zheludkevich et coll. [23] [39], les éprouvettes sont plongées successivement dans un bain alcalin (60 g/l de TurcoTM 4215 pendant 15 min à 60°C) puis dans un bain acide (acide nitrique à 20 %). Alvarez et coll. [44] ont étudié l'effet de la préparation de surface sur le comportement vis-à-vis de la corrosion de revêtements sol-gel. Deux échantillons ayant subi respectivement un dégraissage à l'acétone et un polissage (1 μm) ont été comparés à un échantillon ayant subi un dégraissage chimique (Henkel Novaclaen Al86[®]) suivi d'un dégraissage alcalin et d'un décapage acide (H_2SO_4 à 30 g/L avec Henkel Novox Al[®] à 18 g/L). Les auteurs ont confirmé que la nature de la préparation de surface avait un effet important sur les propriétés de résistance à la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 recouvert d'un revêtement sol-gel. Les résultats montrent qu'avec un polissage seul, une plus grande quantité de particules intermétalliques était présente à la surface du matériau. Les auteurs concluent à l'aide d'essais de brouillard salin et de SIE que le traitement le plus élaboré permet de retirer la majorité des particules intermétalliques et améliore les performances du système.

Les revêtements sont fréquemment appliqués par la technique dite de trempage-retrait (« dip-coating ») qui consiste à plonger une éprouvette dans le sol pendant un certain temps, suivi d'un retrait à vitesse contrôlée. Par exemple, Zheludkevich et coll. [23] [39] plongent les éprouvettes dans le sol pendant 100 s, suivi d'un retrait à la vitesse de 18 cm/min. Montemor et coll. [45] [46] plongent les éprouvettes pendant 10 s dans le sol, mais ne spécifient pas la vitesse de retrait. Liu et coll. [38]

1.3. Application du procédé sol-gel aux revêtements anticorrosion

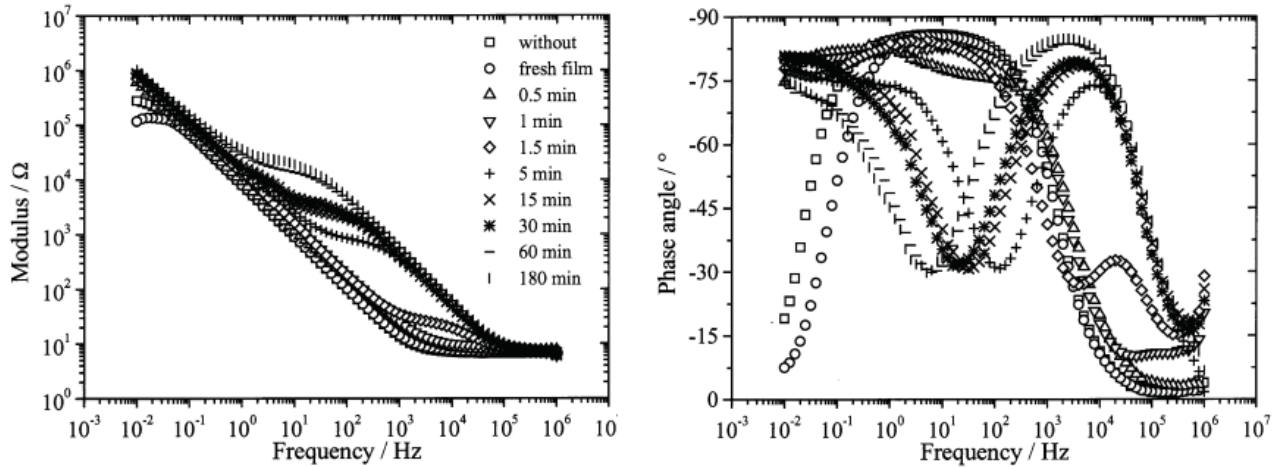


FIGURE 1.7 – Diagrammes de Bode obtenus après 2 h d’immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,4 M sur un échantillon d’alliage d’aluminium 1050 recouvert d’un revêtement sol-gel contenant 5 % de BTSE (1,2-(triéthoxysilyl)éthane) pour différents temps de séchage à 200 °C, d’après Franquet et coll. [49]

quant à eux, ne spécifient qu’une vitesse de trempage, 270 mm/min. Andreatta et coll. [32] ont utilisé deux techniques : le dip-coating et la pulvérisation par spray. Les auteurs ont obtenu un revêtement plus épais avec la technique de pulvérisation. La méthode d’application et la vitesse de retrait (dans le cas du dip-coating) ont donc une influence directe sur l’épaisseur des revêtements.

Les conditions de séchage varient également selon les auteurs. Zheludkevich et coll. utilisent des températures de séchage variables : 100°C [47], 120°C [24], ou encore 130°C [39] [48], pendant 1 h. Montemor et coll. [45] [46] utilisent des conditions constantes, correspondant à 120°C pendant 40 min. Ces conditions représentent les moyennes de température et de temps de séchage utilisées dans les travaux récents, cependant certains auteurs utilisent des paramètres différents, tels Liu et coll. [38] qui sèchent les revêtements à 80°C pendant 6 h. Franquet et coll. [49] ont étudié l’influence du temps de séchage sur les propriétés de revêtements de type sol-gel. Sur la figure 1.7, on observe que le temps de séchage induit des différences importantes sur les diagrammes d’impédance. Sur le revêtement non séché, une seule constante de temps apparaît, alors que sur les revêtements séchés, on peut observer deux constantes de temps. La résistance obtenue à moyenne fréquence (résistance de l’électrolyte dans les pores du film) augmente de façon importante pendant les 30 premières minutes du séchage. Les auteurs ont attribué cet effet à une densification du réseau inorganique.

Twite et coll. [21] ont indiqué que les revêtements sol-gel hybrides qui sont généralement obtenus ont une épaisseur inférieure à 1 μm . Zheludkevich et coll. [23] ont obtenu des revêtements d'environ 400 - 500 nm. Cependant, une majorité d'auteurs obtiennent des revêtements épais de plusieurs micromètres, tels que Montemor et coll. [45] (2,7 μm), ou encore Raps et coll. [43] (entre 3,8 et 6,4 μm). La mesure de l'épaisseur est généralement faite par analyse MEB, mais les auteurs ne montrent pas de cliché des coupes en tranche des échantillons. L'épaisseur est un paramètre important dans la protection contre la corrosion. Une différence d'épaisseur aura un impact significatif sur les propriétés barrière du revêtement. Malgré cela, ce paramètre n'est pas discuté, et les épaisseurs utilisées sont variables.

En conclusion, il apparaît que les conditions d'obtention des revêtements sont différentes selon les auteurs. Ces différences font qu'il est difficile de comparer les études entre elles.

1.3.2.3 Incorporation des pigments anticorrosion dans les revêtements sol-gel hybrides

Durant les dix dernières années, les travaux de la littérature concernant les revêtements sol-gel portent principalement sur l'incorporation de pigments inhibiteurs de corrosion (cf. section 1.2).

En 2001, Du et coll. [37] ont testé plusieurs sels de cérium en tant qu'inhibiteurs de corrosion dans des revêtements sol-gel à base d'aminosilane. Les résultats ont montré que la solubilité des inhibiteurs variait d'un produit à l'autre. Ces auteurs ont souligné le développement de la corrosion en présence d'acétate de cérium qui a été attribué à la solubilité importante de ce composé. Les autres sels de cérium (oxalate et vanadate de cérium) sont peu solubles et ne sont pas en mesure de maintenir une concentration suffisante pour ralentir la propagation de la corrosion.

Zheludkevich et coll. [39] ont incorporé du nitrate de cérium dans un revêtement sol-gel, seul ou encapsulé dans des nano-réservoirs de ZrO_2 . Sur la figure 1.8 on peut observer l'évolution au cours du temps de la résistance de film et de la résistance de polarisation mesurées par SIE sur les divers revêtements testés. L'évolution de la résistance de film, R_{coat} , montre qu'une concentration trop élevée en cérium dans les nano-réservoirs (revêtement C) diminue fortement les propriétés barrière. Dans les autres cas, R_{coat} diminue au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,005 M. Les auteurs utilisent la résistance de polarisation R_{polar} pour quantifier la vitesse des processus de corrosion. Les

1.3. Application du procédé sol-gel aux revêtements anticorrosion

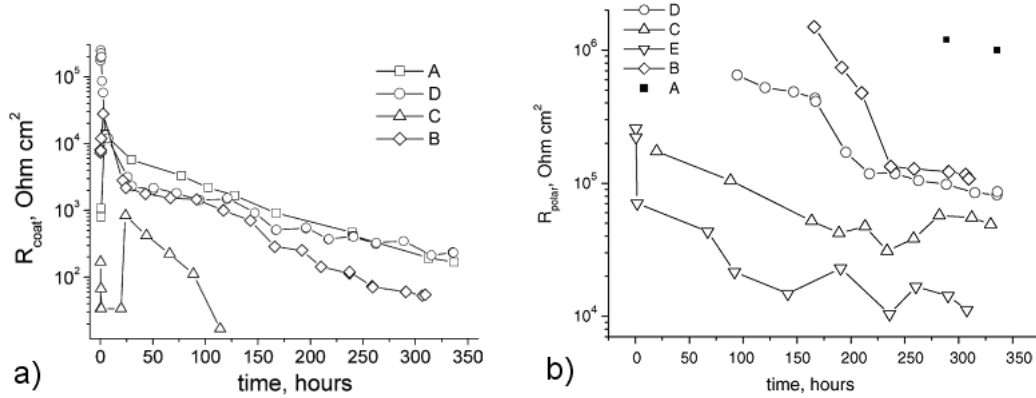


FIGURE 1.8 – Evolution au cours du temps d’immersion dans une solution de NaCl 0,005 M de la résistance de film (a) et de la résistance de polarisation (b) mesurées sur l’alliage d’aluminium 2024 recouvert de revêtements sol-gel hybrides sans inhibiteur (E), avec cérium incorporé dans des nano-réservoirs de ZrO_2 (A : 0,5 % de cérium et C : 1 % de cérium), avec les nano-réservoirs de ZrO_2 et le cérium (0,5 %) dans la matrice (B), et le revêtement avec seulement les nano-réservoirs de ZrO_2 (D) [39]

auteurs montrent que le revêtement sans inhibiteurs (E) a une activité importante en corrosion et par conséquent une valeur de R_{polar} qui diminue dès le début de l’immersion. R_{polar} apparaît plus tardivement pour certains revêtements : 100 h pour le système D, 150 h pour le système B, et 275 h pour le système A. Pour ce dernier, la valeur de R_{polar} est d’un ordre de grandeur plus élevé que pour les autres échantillons.

Yasakau et coll. [50], ont également incorporé le nitrate de cérium à différents stades de la synthèse du sol-gel. Ils ont montré que la protection globale contre la corrosion était améliorée par l’incorporation du cérium. L’analyse des mesures d’impédance obtenues pour le revêtement avec et sans inhibiteur indique que la résistance la plus élevée est celle obtenue pour les revêtements pigmentés, sur plus de 4 semaines d’immersion dans une solution agressive. La présence de cérium permet la formation d’un oxyde non soluble, qui stoppe l’avancée de la corrosion sur le substrat. Les auteurs ont montré que quelle que soit la façon d’introduire le cérium dans la formulation (en début ou en fin de synthèse), les résultats étaient équivalents.

Zheludkevich et coll. [48] ont incorporé du BTA à l’intérieur de particules de silice (SiO_2) enrobées de poly(éthylène imine)/(sulfonate de styrène) (soit (PEI/PSS)), menant à la formation de nano-réservoirs de la forme : $\text{SiO}_2/\text{PEI}/\text{PSS}/\text{BTA}/\text{PSS}/\text{BTA}$, avec un rapport de 95 mg de BTA pour

1 g de SiO_2 . Cette méthode d'encapsulation a permis d'augmenter la résistance à la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024. Sur la figure 1.9 on peut observer des clichés montrant la différence entre un revêtement contenant du BTA seul (a) et du BTA encapsulé dans les nano-réservoirs (b). Lorsque

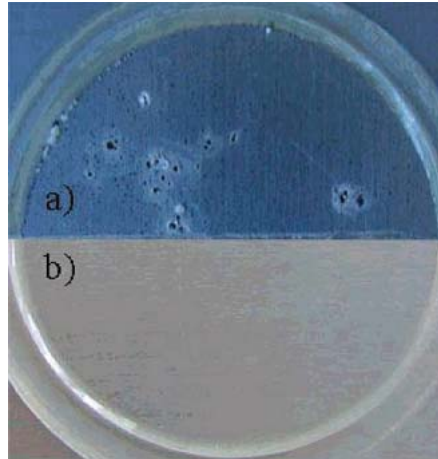


FIGURE 1.9 – Clichés de l'alliage d'aluminium 2024 avec revêtement sol-gel contenant du BTA après 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,005 M (a) et avec revêtement sol-gel contenant du BTA encapsulé après 14 jours d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M (b). D'après Zheludkevich et coll. [48]

le BTA est seul, de multiples piqûres apparaissent. Lorsqu'il est encapsulé, et que le revêtement est testé dans une solution de NaCl cent fois plus concentrée, aucune piqûre n'apparaît après le même temps d'immersion.

Les travaux effectués sur les revêtements sol-gel dans lesquels ont été incorporés différents pigments inhibiteurs de corrosion proposent généralement plusieurs concentrations, afin d'optimiser les propriétés anticorrosion des systèmes. Or, l'introduction de charges minérales insolubles dans une matrice polymère entraîne une évolution de la perméabilité du polymère. La concentration pigmentaire volumique (CPV) qui est définie comme le rapport volumique des charges et des pigments sur le volume total de la peinture sèche est un paramètre qui influe sur les propriétés barrière d'un polymère chargé.

$$CPV(\%) = \frac{V_{pigments} + V_{charges}}{V_{pigments} + V_{charges} + V_{liants}} \times 100 \quad (1.5)$$

Asbeck et Van Loo [51] ont montré que les propriétés d'un revêtement organique sont très dépendantes

1.3. Application du procédé sol-gel aux revêtements anticorrosion

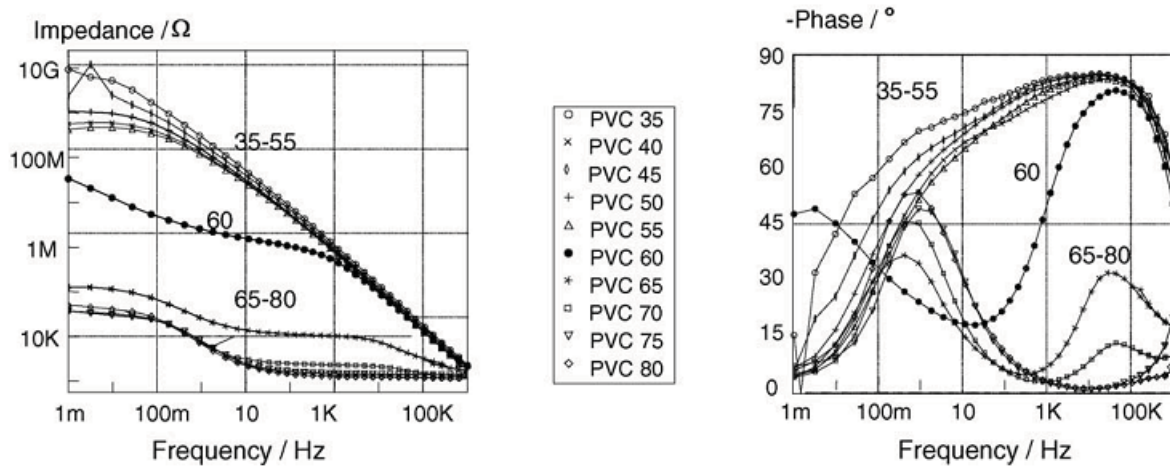


FIGURE 1.10 – Diagrammes d'impédance obtenus pour un revêtement époxyde contenant plusieurs concentrations pigmentaires volumiques en carbonate de calcium, phosphate de zinc, oxyde de fer et talc, après 20 h d'immersion dans une solution de KNO_3 0,01 M. Epaisseur des films : 80 μm [53]

de la concentration pigmentaire volumique (CPV). De plus, les auteurs ont mis en évidence l'existence d'une concentration pigmentaire volumique critique (CPVC) à partir de laquelle les propriétés du revêtement changent de manière brutale. Cette CPVC est associée à un seuil au-delà duquel la quantité de liant après séchage est insuffisante pour enrober correctement toutes les charges. Cet effet a été étudié lors des travaux de Casenave [22] sur des peintures organiques. Il est important de noter que ce concept de CPVC n'influe pas uniquement sur les propriétés barrière mais aussi sur d'autres propriétés telles que la brillance, les propriétés mécaniques et optiques [52]. Les travaux récents de Lobnig et coll. [53] proposent une méthode expérimentale permettant de déterminer la CPVC d'un revêtement en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique. Ces auteurs montrent que l'évolution des mesures d'impédance en fonction de plusieurs CPV testées dans un revêtement permet de déterminer le passage au-delà de la CPVC. On peut observer ce passage sur la figure 1.10. Pour une CPV inférieure à 60, le module d'impédance est compris entre 0,1 et 10 $\text{G}\Omega$, puis pour une CPV de 60, le module chute brutalement, révélateur de la valeur de la CPVC. Au delà de 60, le module oscille autour de 10 $\text{k}\Omega$. Les auteurs montrent ainsi que lorsque la valeur de la CPVC est atteinte, puis dépassée, les propriétés barrière du revêtement diminuent fortement.

1.4 Techniques de caractérisation des revêtements sol-gel hybrides

Plusieurs techniques de caractérisation des revêtements sol-gel sont rapportées dans la littérature. Les techniques de microscopie permettent d'étudier la morphologie de surface des substrats ou des revêtements. Yang et coll. [54] ont utilisé le MEB et l'AFM pour comparer les états de surface des échantillons avant et après immersion dans la solution de Harrison ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3,5 g/L, NaCl 0,4 g/L). Alvarez et coll. [55] ont utilisé uniquement le MEB, pour visualiser la morphologie de surface des revêtements sol-gel dans lesquels des particules d'hydrotalcite ont été introduites. La microscopie électronique en transmission (MET) est parfois utilisée, dans le cas de revêtements pigmentés. Schem et coll. [56] ont pu ainsi étudier la microstructure d'un revêtement sol-gel (GLYMO / TEOS / HCl) contenant différentes concentrations de nano-particules de CeO_2 . Les clichés MET, présentés sur la figure 1.11, montrent que le revêtement obtenu est uniforme et présente une distribution homogène des nano-particules. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est également utilisée

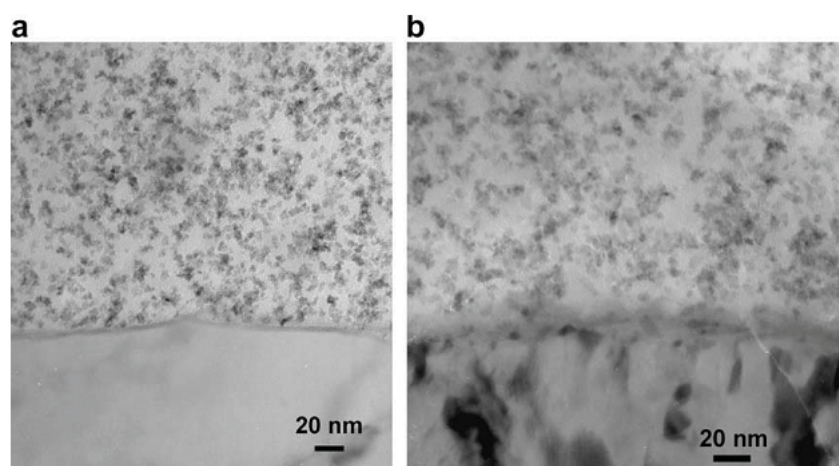


FIGURE 1.11 – Micrographies MET de l'interface alliage d'aluminium 2024 / revêtement sol-gel (GLYMO / TEOS / HCl) contenant (a) 7 % et (b) 14 % en masse de nano-particules de CeO_2 [56].

dans l'étude des revêtements sol-gel afin d'identifier les liaisons chimiques formées lors des processus d'hydrolyse et de condensation. A l'aide de cette technique, Pellice et coll. [57] ont évalué la porosité des revêtements en fonction de leur composition. Pour cela, les auteurs ont utilisé les travaux de Gallardo et coll. [58], qui ont relié un mode de vibration longitudinal à la porosité des produits silicatés. L'aire calculée des pics identifiés permet alors de quantifier la porosité. Jana et coll. [41] ont

1.4. Techniques de caractérisation des revêtements sol-gel hybrides

utilisé la résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{29}Si dans le but de suivre la polycondensation du précurseur silane. La spectroscopie de photo-électrons (XPS) a été utilisée, par Kasten et coll. [59] afin de déterminer l'état d'oxydation de particules de cérium insérées dans un revêtement sol-gel hybride (GLYMO et éthanol). Moutarlier et coll. [20] ont utilisé la technique GDOES (Glow discharge optical emission spectroscopy) afin de suivre l'évolution de la composition dans l'épaisseur des revêtements sol-gel pendant un test de corrosion. Le revêtement est composé de plusieurs silanes : tétraméthoxysilane (TMEOS), méthyltriéthoxysilane (MTEOS), méthyldiéthoxysilane (MDEOS) et tétra-propoxyzirconium (TPOZ, dans du propanol). Le revêtement contient du cérium III en tant qu'inhibiteur de corrosion. Sur la figure 1.12, on peut observer les évolutions de la résistance de polarisation et de la composition du revêtement en fonction du temps d'immersion. Sur la figure

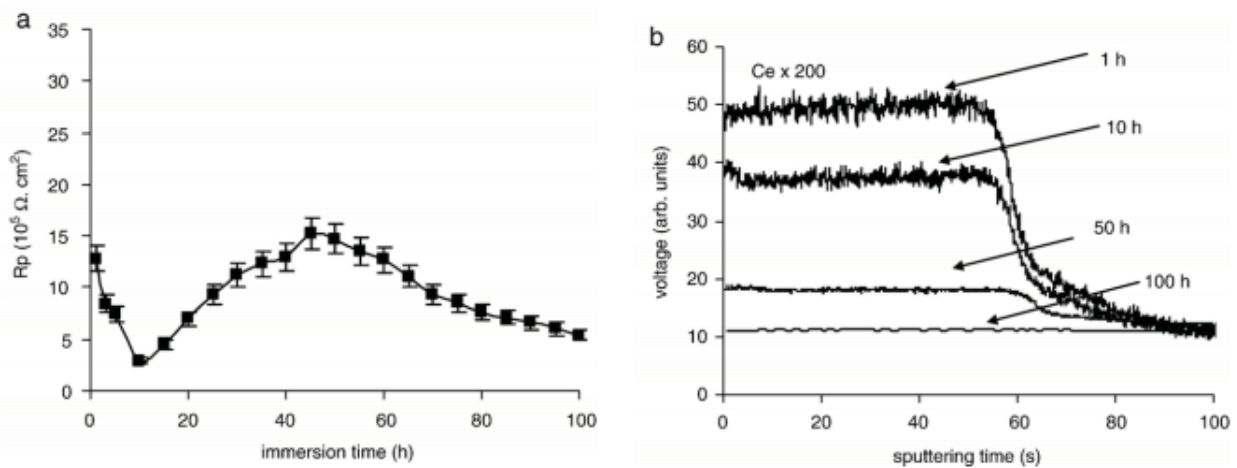


FIGURE 1.12 – Evolution au cours du temps d’immersion dans une solution de NaCl à 5 % de la résistance de polarisation du revêtement TMEOS / MTEOS / GPMDEOS / TPOZ déposé sur l’alliage d’aluminium 2017, et des profils en profondeur GDOES du Ce^{III} . Epaisseur des revêtements : $7 \mu\text{m}$ [20].

1.12b, on observe que le signal du Ce^{III} diminue rapidement, ceci étant attribué à la lixiviation du Ce^{III} dans la solution. Le pouvoir inhibiteur du cérium apparaît après 10 h d’immersion, lorsque la valeur de la résistance de polarisation augmente. Park et coll. [60] ont utilisé la spectroscopie Auger afin d’évaluer l’homogénéité de la composition du revêtement dans son épaisseur. Pellice et coll. [57] ont également effectué un test de dureté (Pencil hardness test method) afin de mesurer l’effet du traitement thermique et de la composition sur la dureté des revêtements. La thermogravimétrie permet quant à

elle de déterminer la plage de température dans laquelle le revêtement garde son caractère hybride [57]. La technique la plus utilisée pour caractériser les performances des revêtements sol-gel vis-à-vis de la résistance à la corrosion est la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Cette technique basée sur un balayage dans une large gamme de fréquence, permet d'obtenir des informations non seulement sur les propriétés barrière du revêtement (hautes fréquences), mais aussi sur l'interface substrat/revêtement (basses fréquences). Les performances du revêtement sont évaluées en mesurant l'impédance pour différents temps d'immersion dans une solution agressive.

1.4.1 Application de la spectroscopie d'impédance électrochimique globale (SIE) à l'étude des revêtements

1.4.1.1 Analyse des spectres d'impédance

Les performances vis-à-vis de la protection contre la corrosion de revêtements sol-gel hybrides sont généralement évaluées par la mesure de l'impédance pour différents temps d'immersion dans une solution agressive. Les résultats sont ensuite analysés en comparant les données d'impédance expérimentales avec un circuit électrique équivalent, souvent dérivé de celui proposé par Beaunier et coll. [61] en 1976. Ces circuits consistent en une succession de résistances et de capacités qui sont associées à des propriétés spécifiques des revêtements, ou aux processus de corrosion. La dégradation des échantillons est analysée en suivant la variation des résistances et des capacités avec le temps d'immersion dans l'environnement corrosif. Cependant, il est souvent observé que les circuits équivalents contenant seulement des résistances, des capacités et des inductances ne décrivent pas correctement les données expérimentales d'impédance. Dans ces cas, des CPE (Constant phase element) sont utilisés à la place des capacités pour prendre en compte la non-idéalité du système.

Depuis 1932, date de sa première mention dans la littérature [62], le CPE est décrit comme une dispersion de capacité ou un changement de capacité en fonction de la fréquence. Par la suite, en étudiant la dispersion et l'absorption sur les diélectriques, Cole et Cole [63] ont utilisé la capacité comme paramètre d'investigation et ont alors retrouvé ce comportement CPE. La majeure partie du travail théorique qui en découle considère que le CPE peut être associé à une distribution de capacité et que, par conséquent, le dispositif expérimental le mieux adapté pour étudier ce phénomène

1.4. Techniques de caractérisation des revêtements sol-gel hybrides

est l'électrode idéalement polarisable. La littérature propose différentes définitions. Lasia et coll. [64] présente l'impédance d'un CPE comme étant :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(j\omega)^\Phi} \quad (1.6)$$

avec $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$, T une constante exprimée en $F.cm^{-2}.s^{\Phi-1}$ et Φ un nombre lié à l'angle de rotation de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Nyquist. Brug et coll. [65] ont, quant à eux, proposé l'équation suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{Q}{(j\omega)^{1-\alpha}} \quad (1.7)$$

avec Q en $\Omega.cm^2.s^{-(1-\alpha)}$, $1 - \alpha$ ayant la même signification que Φ décrit dans l'équation 1.6. Enfin, Zoltowski [66] donne les deux définitions suivantes :

$$Z(\omega) = \frac{1}{Q_a(j\omega)^\alpha} \quad (1.8)$$

$$Z(\omega) = \frac{1}{(Q_b j\omega)^\alpha} \quad (1.9)$$

L'équation 1.8 est recommandée par son auteur car Q_a est directement proportionnel à la surface active. Q_a et Q_b sont respectivement exprimés en $\Omega^{-1}.m^{-2}.s^\alpha$, et $(\Omega^{-1}.m^{-2})^{1/\alpha}.s$. Les valeurs des paramètres du CPE (Q_a et α) peuvent être obtenues par une méthode graphique [67], ou bien à l'aide de logiciels d'ajustement.

A titre d'exemple, Zheludkevich et coll. [39] ont étudié des revêtements (GLYMO/TEOS/2-propanol) déposés sur l'alliage d'aluminium 2024 par SIE. Les diagrammes d'impédance obtenus sur ces revêtements sont présentés sur la figure 1.13. On observe que ces diagrammes évoluent au cours du temps d'immersion. En fonction des gammes de fréquence, les auteurs ont indiqué plusieurs paramètres quantitatifs, tels qu'une résistance de film (R_{coat}), ou encore la résistance de la solution (R_{solut}). Ces paramètres peuvent être déterminés graphiquement, mais dans ce cas, ils ont été obtenus par ajustement à l'aide de circuits électriques équivalents. Les auteurs ont proposé un premier circuit électrique, pour caractériser le premier temps d'immersion, soit 7 h (Figure 1.14a). Il s'agit d'un exemple de circuit dérivé de celui

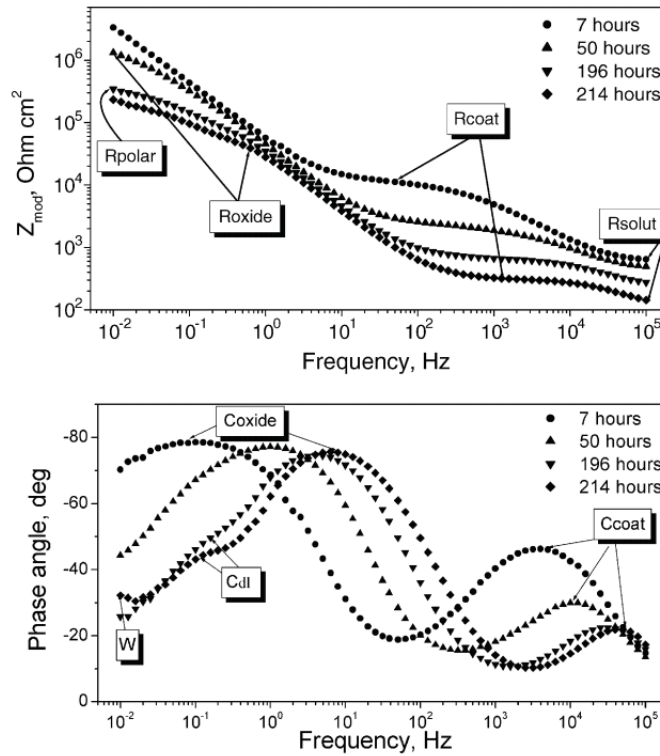


FIGURE 1.13 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode obtenus pour un revêtement sol-gel hybride (GLYMO/TEOS/2-propanol) déposé sur l'alliage d'aluminium 2024 pour différents temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,005 M [39]. Epaisseur : 400 à 500 nm.

proposé par Beaunier et coll. [61], dans lequel les capacités ont été remplacées par des CPE.

Sur les circuits on retrouve R_{coat} , qui représente les propriétés barrière du revêtement. Une résistance d'oxyde R_{oxide} apparaît à partir de 50 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,005 M (Figure 1.14b), résultant des craquelures formées dans la couche d'oxyde. A partir de 196 h d'immersion, le processus de corrosion se traduit par l'apparition d'une constante de temps à 0,1 Hz sur les diagrammes d'impédance (Figure 1.13). Cette évolution s'est traduite par l'ajout de deux composants dans le circuit électrique équivalent, afin de représenter la capacité de double couche C_{dl} et la résistance de polarisation R_{polar} des zones corrodées (Figure 1.14c). Enfin, après 214 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,005 M, une nouvelle constante de temps est visible (Figure 1.13). Les auteurs ont attribué cette constante de temps à la diffusion de produits de corrosion, schématisée sur le circuit électrique par une impédance de Warburg (Figure 1.14d).

1.4. Techniques de caractérisation des revêtements sol-gel hybrides

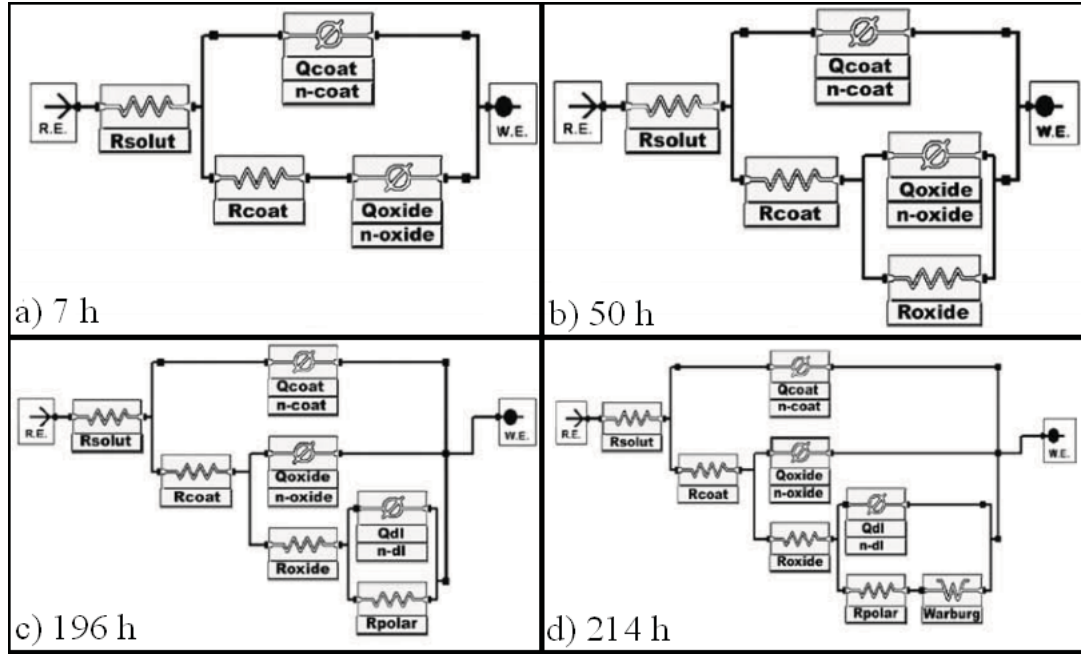


FIGURE 1.14 – Circuits électriques équivalents utilisés par Zheludkevich et coll. [39] représentant l'évolution au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,005 M d'un revêtement sol-gel hybride (GLYMO/TEOS/2-propanol) déposé sur l'alliage d'aluminium 2024. Epaisseur : 400 à 500 nm.

Les circuits proposés par Zheludkevich et coll. [39] ont été repris par plusieurs auteurs, dont notamment Rosero-Navarro et coll. [68]. Il faut souligner que les paramètres du CPE (α et Q) ne sont jamais discutés. Les paramètres présentés sont les capacités et les résistances. Les courbes d'ajustement ne sont que rarement comparées aux courbes expérimentales. Conde et coll. [40] ont également utilisé un CPE. Ils ont obtenu une valeur de $\alpha = 0,91$ et ont estimé que ce paramètre était suffisamment proche de 1 pour que le CPE soit analysé comme une capacité. Un autre exemple de diagrammes d'impédance obtenus sur un revêtement sol-gel hybride (GLYMO/TEOS/HCl) est donné sur la figure 1.15. Schem et coll. [56] ont utilisé un circuit électrique équivalent (figure 1.16), qui comporte plusieurs CPE/R en cascade quel que soit le temps d'immersion. On peut observer sur la figure 1.16 que ce circuit permet d'obtenir une courbe ajustée très proche de la courbe expérimentale. Les valeurs des composants au cours du temps d'immersion ont ensuite été discutées. Par exemple, l'évolution de la résistance de film (somme des résistances de film interne $R_{2_{coat}}$ et externe $R_{1_{coat}}$) a permis aux auteurs de montrer que l'augmentation de la concentration de cérium dans le revêtement diminue les propriétés barrière du revêtement. Cependant, les valeurs $R_{1_{coat}}$ et $R_{2_{coat}}$ n'ont pas été discutées séparément.

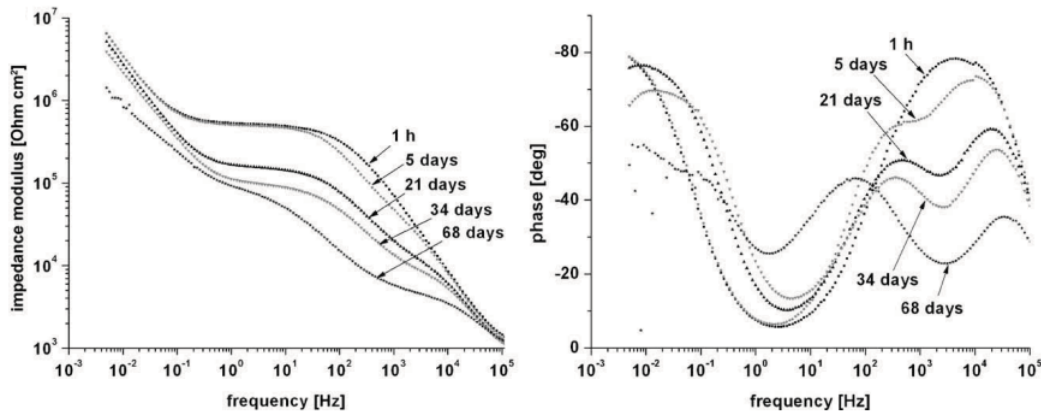


FIGURE 1.15 – Diagrammes d'impédance obtenus au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 3,5 % sur un revêtement sol-gel hybride organique-inorganique (GLYMO/TEOS/HCl) contenant 20 % massique de CeO_2 [56]

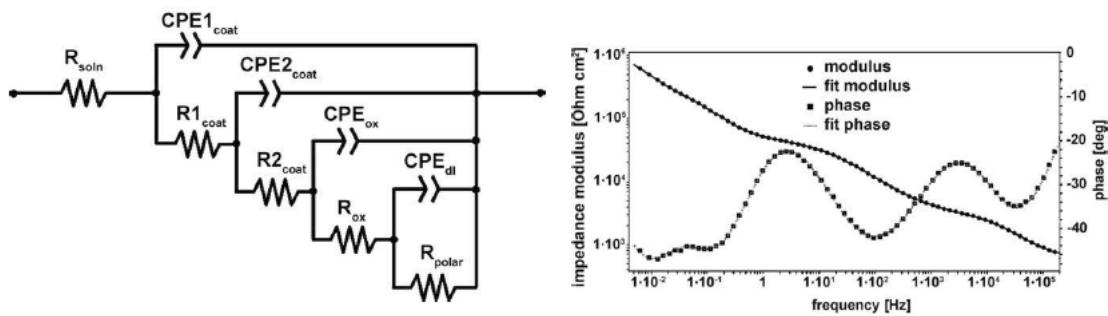


FIGURE 1.16 – Ajustement des données d'impédance obtenues dans une solution de NaCl 3,5 % sur un revêtement sol-gel hybride organique-inorganique (GLYMO/TEOS/HCl) [56]

Dans cet exemple, la présence de plusieurs résistances et CPE en cascade permet d'obtenir un bon ajustement. Andreatta et coll. [69] ont utilisé plusieurs circuits électriques équivalents, dont l'un a été proposé par Zheludkevich et coll. [48] (figure 1.17a) sur des revêtements sol-gel ZrO_2 ($\text{Zr}(\text{OBU}^n)_4$ / n-butanol / acide acétique). Le circuit de Zheludkevich a été utilisé afin de réaliser un ajustement sur un spectre comportant plusieurs constantes de temps. Les auteurs ont fait l'hypothèse que le revêtement comportait une partie poreuse, une partie intermédiaire entre le revêtement et le substrat, puis enfin le substrat. Après avoir constaté que ce circuit ne permettait pas d'obtenir un ajustement correct, les auteurs ont utilisé un circuit proposé par Campestrini et coll. [70] (figure 1.17b). Dans le premier circuit, les auteurs ont considéré que le revêtement contenait des pores de grande taille, et la couche intermédiaire des défauts. La différence entre les deux circuits réside dans la partie intermédiaire.

1.4. Techniques de caractérisation des revêtements sol-gel hybrides

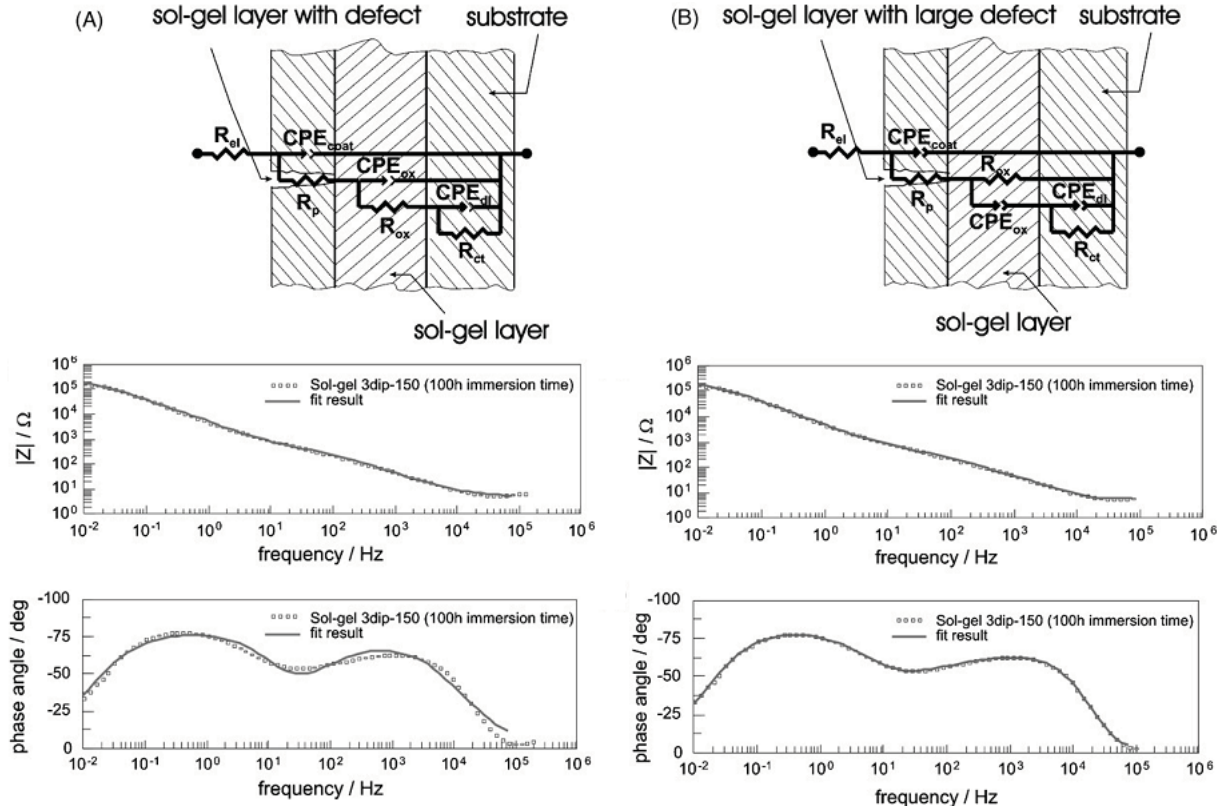


FIGURE 1.17 – Circuits équivalents issus des travaux de Zheludkevich et coll [39] (a) et de Campestrini et coll. [70] (b) utilisés pour modéliser les spectres d'impédance pour des revêtements ZrO_2 ($\text{Zr}(\text{OBU}^n)_4$ / n-butanol / acide acétique) déposés sur alliage d'aluminium 6060 [69]. Epaisseur des revêtements : $20 \mu\text{m}$.

Le circuit de la figure 1.17a place le CPE_{ox} (Q_{ox} et α_{ox}) en parallèle avec la partie substrat, et la résistance d'oxyde R_{ox} en série. Le circuit de la figure 1.17b place la résistance d'oxyde en parallèle avec la partie substrat, et le CPE en série. La figure 1.17b montre que l'ajustement est très proche des points expérimentaux. En utilisant le même nombre de CPE dans le circuit, un réarrangement a permis d'obtenir un meilleur ajustement. Les valeurs de R_{ox} et de Q_{ox} changent en fonction du circuit utilisé. R_{ox} varie entre 2,4 (a) et $2,2 \cdot 10^5 \Omega$ (b), et Q_{ox} varie de 2,3 (a) à $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ F}$ (b). La valeur de α_{ox} ne varie pas. Ces valeurs ne sont pas discutées, et les auteurs n'ont pas relié la signification de R_{ox} dans les deux cas à des propriétés de couche d'oxyde, ou aux défauts. Cependant la signification de R_{ox} est différente, suivant que la résistance est en série ou en parallèle du circuit R/CPE représentant le substrat. L'utilisation de circuits électriques équivalents trouve ici une limite, car l'adaptabilité des CPE permet toujours d'obtenir un bon ajustement, au détriment de la recherche de sens physique de

chaque composant du circuit. L'origine du comportement CPE par exemple, n'est jamais discuté dans la littérature relative aux revêtements sol-gel.

1.4.1.2 Modèle de loi de puissance

L'analyse des paramètres des circuits équivalents tels que les résistances ou les paramètres du CPE (α et Q), qu'ils soient extraits graphiquement ou par ajustement, permettent de discuter des propriétés des revêtements. Un modèle récent a été développé par Hirschorn et coll. [71] [72]. Ces auteurs ont montré que l'origine du comportement CPE pouvait être due à une distribution normale de résistivité variant dans l'épaisseur d'un film suivant une loi de puissance. Ce modèle peut donc permettre d'analyser les revêtements afin d'obtenir des informations supplémentaires, notamment sur la distribution de résistivité dans le revêtement. L'une des hypothèses de départ du modèle est que la constante diélectrique du film est constante dans toute son épaisseur. L'impédance du film est décrite comme étant une succession de circuits RC branchés en série, comme indiqué sur la figure 1.18.

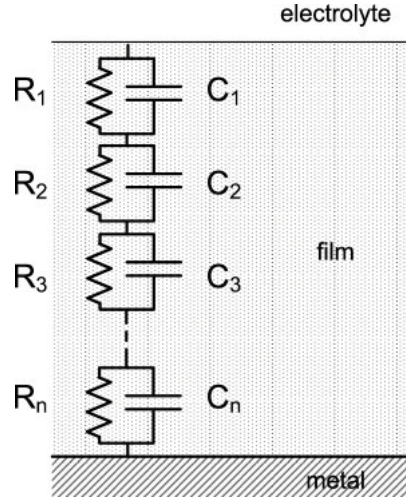


FIGURE 1.18 – Représentation schématique d'une distribution normale de constante de temps [72]

Les auteurs ont utilisé une loi de puissance décrivant la variation de la résistivité (ρ) dans l'épaisseur du film δ :

$$\frac{\rho}{\rho_\delta} = \left[\frac{\rho_\delta}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_\delta}{\rho_0} \right) \xi^\gamma \right]^{-1} \quad (1.10)$$

où ρ_0 et ρ_δ sont les valeurs limites de la résistivité aux interfaces, $\xi = x/\delta$ représente la position adimensionnelle, et γ est une constante dépendant de α (Eq. 1.18) et illustrant le degré de variation de

1.4. Techniques de caractérisation des revêtements sol-gel hybrides

la résistivité. D'après l'équation 1.10, la connaissance des paramètres ρ_0 , ρ_δ , γ et ξ permet d'obtenir les valeurs de résistivité du film dans l'épaisseur du revêtement. A l'aide des hypothèses de départ, l'impédance du film peut être écrite par :

$$Z_f(\omega) = \delta \int_0^1 \frac{1}{\rho_0^{-1} + j\omega\epsilon\epsilon_0 + (\rho_\delta^{-1} - \rho_0^{-1})\xi^\gamma} d\xi \quad (1.11)$$

Pour les fréquences inférieures à la fréquence caractéristique f_δ , donnée par :

$$f_\delta = \frac{1}{2\pi\rho_\delta\epsilon\epsilon_0} \quad (1.12)$$

une expression analytique peut être trouvée pour l'impédance du film décrite par l'équation 1.11 :

$$Z_{f\rho_\delta}(\omega) = g \frac{\delta\rho_\delta^{1/\gamma}}{(\rho_0^{-1} + j\omega\epsilon\epsilon_0)^{(\gamma-1)/\gamma}} \quad (1.13)$$

g étant une fonction de γ , proche de 1, définie par :

$$g = 1 + 2,88\gamma^{-2,375} \quad (1.14)$$

Une autre fréquence caractéristique (f_0) résultant de l'équation 1.13, à laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale, est définie par :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\rho_0\epsilon\epsilon_0} \quad (1.15)$$

Aux basses fréquences ($f \ll f_0$), les capacités sont déconnectées du circuit, et il reste une succession de résistances dans l'expression de l'impédance du film. La limite en basse fréquence de l'impédance est donnée par :

$$Z_f(0) = g\rho_0^{(\gamma-1)/\gamma}\delta\rho_\delta^{1/\gamma} \quad (1.16)$$

et pour $f \gg f_0$:

$$Z_{f\rho_\delta} = g \frac{\delta \rho_\delta^{1/\gamma}}{(j\omega\epsilon\epsilon_0)^{(\gamma-1)/\gamma}} \quad (1.17)$$

qui est l'expression de l'impédance d'un CPE. Les paramètres α et Q sont alors donnés par :

$$\alpha = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \quad (1.18)$$

$$Q = \frac{(\epsilon\epsilon_0)^\alpha}{g\delta\rho_\delta^{1-\alpha}} \quad (1.19)$$

De cette manière, l'exposant α dépend uniquement de l'exposant de la loi de puissance, γ . Le paramètre du CPE, Q dépend de g , de la constante diélectrique ϵ et du produit $\delta\rho_\delta^{1-\alpha}$. Ainsi, dans le cas d'un système présentant un comportement CPE, la connaissance de la constante diélectrique du revêtement, de la fréquence f_0 et des paramètres α et Q du CPE permet d'obtenir les valeurs de la résistivité dans l'épaisseur du revêtement. Les valeurs de la résistivité aux interfaces (ρ_0 et ρ_δ) peuvent être obtenues, respectivement, par les équations 1.15 et 1.19. De plus, le paramètre γ est obtenu par la connaissance de α . Les profils de résistivité peuvent alors être déterminés à partir de l'équation 1.10.

1.4.2 Application des techniques électrochimiques locales à l'étude de la corrosion

Plusieurs techniques électrochimiques locales peuvent être utilisées lors de l'étude de revêtements anticorrosion. Citons l'électrode vibrante à balayage (SVET pour « Scanning Vibrating Electrode Technique ») [73] [43] [48], la sonde de Kelvin (SKP pour « Scanning Kelvin Probe ») [74] [75] [76] et la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) [77] [78].

Raps et coll. [43] ont utilisé la SVET afin de suivre l'évolution de la protection contre la corrosion par un revêtement sol-gel (contenant MPTMS, TEOS, PhTMS (phényl-triméthoxysilane) et HNO_3), à l'aide de cartographies de la surface. Les auteurs ont montré que les pigments inhibiteurs de corrosion incorporés dans le revêtement (Sr-Al-polyphosphate) étaient efficaces, en suivant localement l'évolution des défauts dans le revêtement. Les cartographies présentées sur la figure 1.19 montrent l'évolution de ce défaut après 7 et 28 jours d'immersion. La comparaison entre les deux temps d'immersion montre clairement une différence, visuellement et dans l'augmentation des valeurs de densités

1.4. Techniques de caractérisation des revêtements sol-gel hybrides

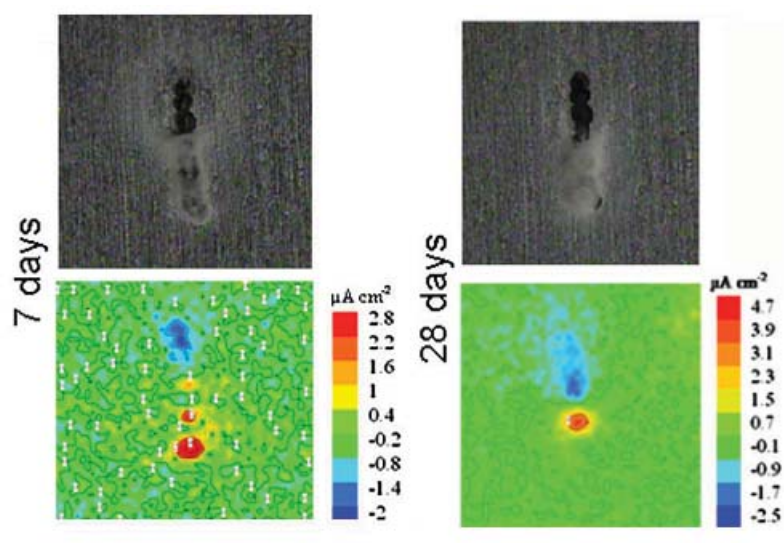


FIGURE 1.19 – Observations optiques et cartographies SVET sur des échantillons d’alliage d’aluminium 2024 revêtu de sol-gel MPTMS/TEOS/PhTMS/HNO₃ contenant l’inhibiteur Sr-Al-polyphosphate avec une rayure allant jusqu’au substrat, après 7 et 28 jours d’immersion dans une solution de NaCl 0,05 M. La surface analysée est de 1250 x 1250 μm [43]

de courant. Cette augmentation est attribuée à la diminution de la corrosion par l’action des composés actifs libérés par le revêtement. Cette technique est également utilisée par l’équipe de Zheludkevich afin de caractériser divers pigments, tels que des pigments organiques seuls [73] ou encapsulés [48]. Avec cette technique, la résolution spatiale est de l’ordre de 30 à 40 μm , mais elle présente cependant quelques inconvénients : l’agitation locale de l’électrolyte par l’électrode vibrante peut perturber significativement les mécanismes se déroulant à l’interface [79]. De plus, il est nécessaire de calibrer la mesure de courant avant chaque expérimentation.

La SKP est également utilisée dans l’étude de revêtements anticorrosion : Dornbusch [75] a déterminé différentes vitesses de corrosion en fonction de la géométrie des systèmes étudiés. Nazarov et coll. [74] ont mesuré des potentiels non uniformes sur un système de peinture déposé sur du zinc. Ces résultats ont été expliqués par une mauvaise adhésion du revêtement. Kannan et coll. [76] ont également utilisé la SKP afin de quantifier l’adhésion d’un revêtement sol-gel hybride (3-[(méthacryloyl-oxy)propyl] triméthoxysilane (MEMO)/2-(méthacryloyloxy)éthylphosphate (EGMP)/Ethanol), sur l’alliage d’aluminium 2024.

La SIEL est utilisée depuis plusieurs années, pour l'étude de divers systèmes de corrosion. L'intérêt de cette technique est de porter à une échelle locale ce qu'il est possible de faire à une échelle globale avec la SIE. Zou et coll. [80] ont étudié un système de peinture organique déposé sur un acier. Les auteurs ont réalisé des cartographies de densité de courant (à la fréquence de 805 Hz), ainsi que des diagrammes d'impédance locale (entre 10 kHz et 100 mHz) à différents temps d'immersion dans une solution de NaCl 10 mM. Les auteurs ont notamment mesuré une valeur de capacité à l'aide de la SIE et de la SIEL. La sonde de SIEL a été placée au-dessus d'une cloque. L'évolution de la capacité avec le temps d'immersion est représentée sur la figure 1.20. Les auteurs ont attribué l'augmentation plus

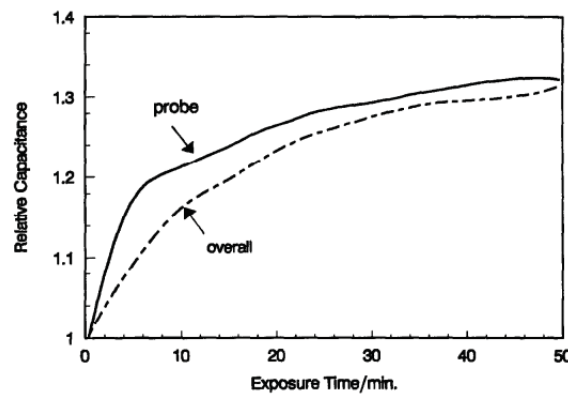


FIGURE 1.20 – Capacité en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,1 M sur une cloque non percée dans un revêtement époxyde déposé sur acier au carbone, obtenue par SIE (overall) et par SIEL (probe) [80]

rapide de la capacité mesurée par SIEL au fait que la diffusion de l'eau au voisinage de la cloque est plus rapide que dans une partie intacte du revêtement.

Mierisch et coll. [81] ont utilisé cette technique pour l'étude de défauts observés sur un revêtement vinylique déposé sur l'alliage d'aluminium 2024. Les défauts observés étaient de deux couleurs, rouge et noir. Les auteurs ont effectué des cartographies (700 mHz) en admittance, ainsi que des diagrammes d'impédance locale, sur une gamme de fréquence allant de 1 Hz à 3 kHz pour les deux types de défauts. Les diagrammes d'impédance locale, que l'on peut observer sur la figure 1.21, ont montré que la résistance de polarisation associée aux défauts rouges était inférieure à celle associée aux défauts noirs, ce qui indique une plus grande activité électrochimique sur le site du défaut rouge.

Jorcin et coll. [78] ont étudié un primaire époxy-vinylique déposé sur un acier au carbone. Le

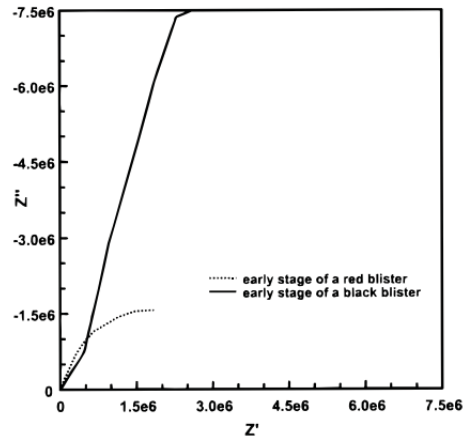


FIGURE 1.21 – Diagrammes d'impédance SIEL obtenus sur les défauts rouges et noirs observés sur un revêtement vinylique déposé sur l'alliage d'aluminium 2024 au début de l'immersion dans une solution de NaCl 0,6 M. Epaisseur : 5 à 10 μm [81]

système a été étudié par SIE, et également par SIEL, à partir d'un défaut créé artificiellement. Les résultats ont montré que les diagrammes conventionnels ne permettaient pas d'analyser le processus de délamination du revêtement à proximité de la rayure. Ces observations sont en accord avec les conclusions obtenues par van der Weijde et coll. [82] lors de l'étude par SIE de défauts artificiels sur un revêtement organique : les produits de corrosion dans le défaut dominent les caractéristiques de l'impédance, masquant les autres contributions. De plus, l'impédance des produits de corrosion est grande. La SIEL a donc été utilisée, et les cartographies en admittance au niveau de la rayure après différents temps d'exposition au brouillard salin ont permis d'observer une délamination significative (Figure 1.22). Les auteurs ont confirmé le mécanisme de délamination du revêtement proposé par Funke et coll. [83].

Macedo et coll. [84] ont utilisé la SIEL pour étudier plusieurs revêtements organiques (alkyde et polyuréthane) déposés sur un acier au carbone. Les auteurs ont mis en évidence l'hétérogénéité du revêtement alkyde, et ont pu estimer la taille des défauts présents dans le revêtement (Figure 1.23). Les auteurs ont pu observer une diminution de l'admittance correspondant aux défauts (pics sur la figure 1.23) et simultanément une diminution de l'admittance du revêtement au cours du temps d'immersion.

La SIEL a également été utilisée pour l'étude de couplages galvaniques, tels que le couplage aluminium/cuivre [13] [85] ou encore le couplage aluminium/magnésium [86]. Jorcin et coll. [13] ont utilisé un couple modèle aluminium pur/cuivre pur (figure 1.24) dans lequel l'aluminium représente

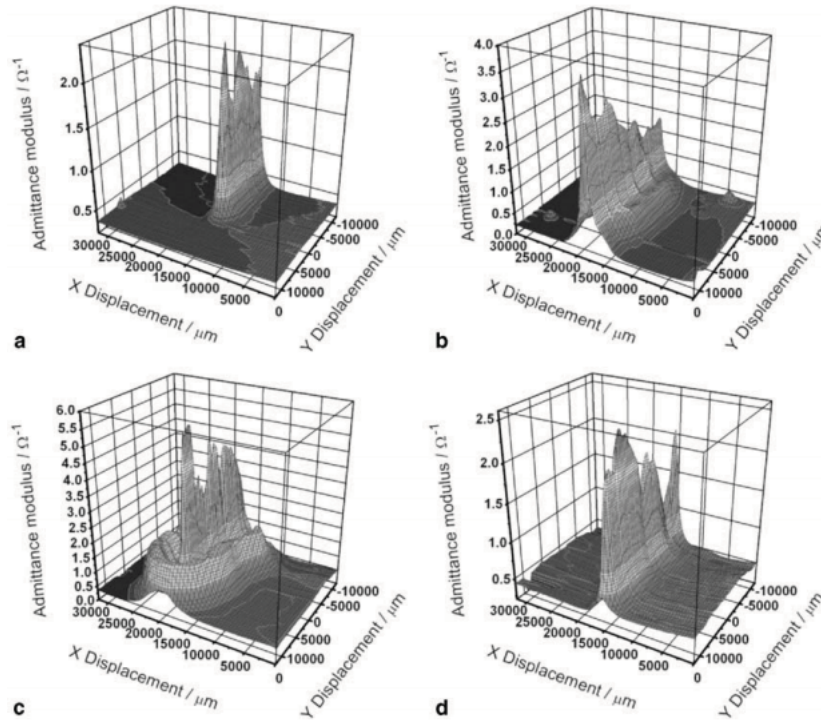


FIGURE 1.22 – Cartographies en admittance locale réalisées sur un échantillon blessé de primaire époxy-vinyle déposé sur un acier au carbone à 5 kHz a) avant exposition, puis après exposition au brouillard salin b) 20 jours, c) 30 jours, d) 50 jours. Epaisseur du film : 80 μm . Aire étudiée : 32 x 24 mm [78].

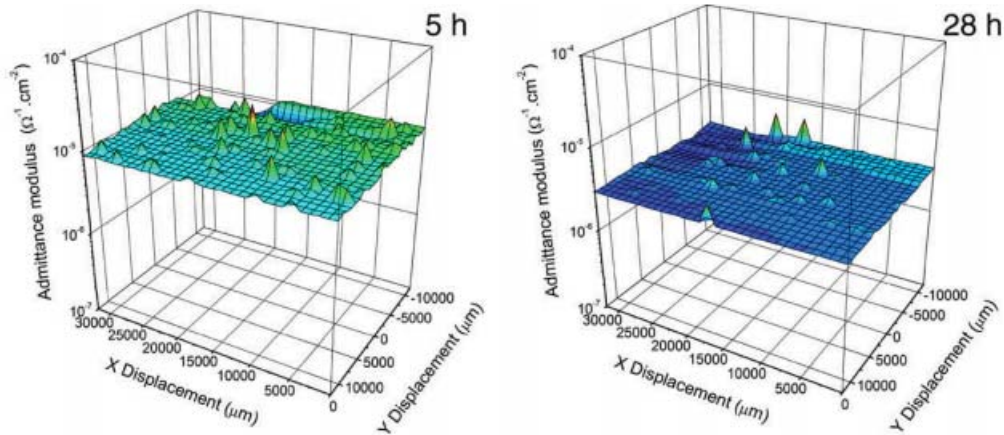


FIGURE 1.23 – Cartographie en admittance locale, obtenues à 2 kHz pour un revêtement alkyde déposé sur un acier au carbone (208 μm) pour différents temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,001 M, d'après Macedo et coll. [84]

la matrice, et où le cuivre représente une particule intermétallique de l'alliage d'aluminium 2024. Les auteurs ont réalisé des mesures d'impédance locale en différents points de cet échantillon [85]. Les

1.4. Techniques de caractérisation des revêtements sol-gel hybrides

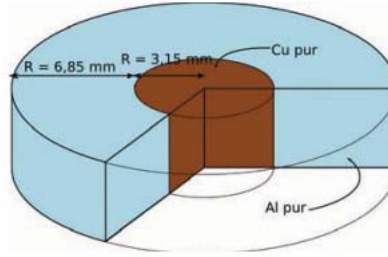


FIGURE 1.24 – Représentation schématique du couple modèle aluminium pur/cuivre pur utilisé pour modéliser l'interaction matrice/particules intermétalliques dans l'alliage d'aluminium 2024, d'après Jorcin et coll. [13]

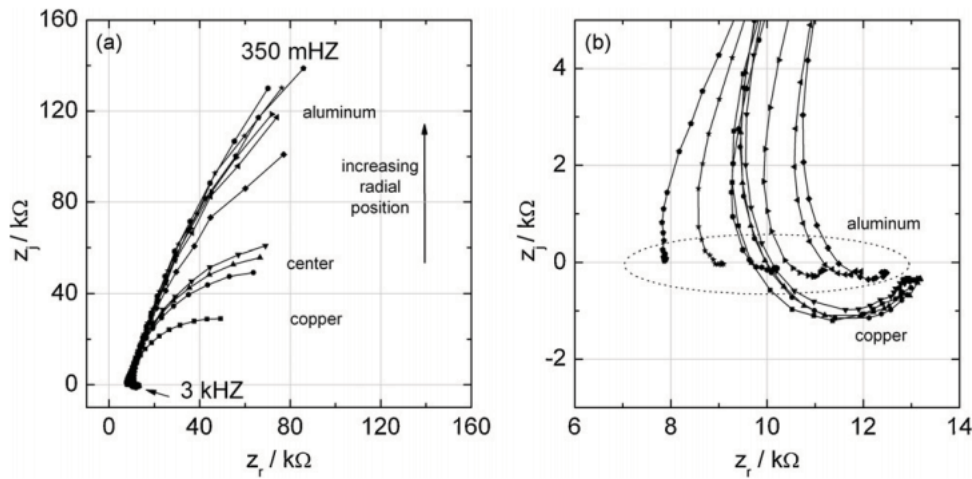


FIGURE 1.25 – Diagrammes d'impédance locale réalisés le long du rayon du couple Al pur / Cu pur après 40 min d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,001 M : spectres complets (a) et partie haute fréquence (b) [85].

mesures locales obtenues le long du rayon du couple Al pur/Cu pur sont présentées sur la figure 1.25. On observe que les diagrammes réalisés sur la partie aluminium présentent un aspect capacitif, classiquement observé sur ce matériau en milieu sulfate. Par contre, sur le cuivre, les diagrammes ont un caractère résistif. Il faut noter que sur chacun des deux matériaux, la mesure d'impédance obtenue à basse fréquence augmente lorsque la bi-électrode se déplace vers le bord de l'échantillon. Ce phénomène est lié à la présence de gradient de potentiel à la surface de l'électrode. La sonde ne se déplace pas le long d'une courbe d'iso-potentiel, mais selon une droite parallèle à la surface de l'échantillon. Les auteurs ont également observé la présence d'une boucle inductive à haute fréquence, sur la partie cuivre de l'électrode (Figure 1.25b), attribuée à l'impédance Ohmique locale. Les auteurs

ont montré que la distribution de potentiel est uniforme sur le cuivre, et non uniforme sur l'aluminium. Or lorsque la distribution de potentiel est uniforme (Cu), la distribution de courant normal est non uniforme et, par conséquent, la distribution de courant radial est uniforme [87]. Inversement, lorsque la distribution de potentiel est non uniforme (Al), la distribution de courant normal est uniforme et la distribution de courant radial non uniforme. Il apparaît clairement que sur le cuivre, où la distribution de potentiel est uniforme et la composante radiale du courant nulle, l'impédance ohmique locale n'est pas distribuée, même si une composante inductive haute fréquence est mise en évidence. Inversement, sur l'aluminium, les distributions de potentiel et de courant radial sont non uniformes, ce qui se traduit par une impédance ohmique non uniforme. Un tel comportement a été observé (mais non expliqué) par Isaacs sur le système Mo/Al, lorsqu'il a décrit la technique de l'impédance locale [88]. Ici, c'est la géométrie de l'électrode, qui contrôle les différentes distributions de courant et de potentiel, qui est à l'origine de la dépendance en fréquence de l'impédance locale ohmique. Ces premières mesures sur le couple Al pur/Cu pur ont permis aux auteurs d'appréhender le comportement du couplage Al/Cu en tant que représentation simplifiée du couplage matrice/particules intermétalliques dans l'alliage d'aluminium 2024. Une approche similaire a été réalisée avec le couple Al/Mg.

Boisier et coll. [89] ont utilisé la SIEL afin de caractériser l'action d'un inhibiteur sur la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024, le décanoate de sodium. Pour cela, les auteurs ont utilisé le couple modèle, Al pur/Cu pur déjà utilisé par Jorcin et coll. [13]. Ce couple a été immergé dans une solution aqueuse contenant 0,05 M de décanoate de sodium, et plusieurs cartographies en admittance ont été réalisées à différents temps d'immersion (figure 1.26). Les résultats indiquent une diminution importante du module d'admittance entre 2 h et 72 h, qui indique une croissance du film organique à la surface des deux matériaux. Les cartographies indiquent également qu'après 72 h, le module d'admittance de l'aluminium est inférieur à celui correspondant au cuivre. La raison de cette différence réside dans le fait que dans le couple, l'aluminium est l'anode et est dans un état passif. La polarisation imposée par le couplage renforce la couche passive de l'aluminium, qui est favorable à l'adsorption du décanoate. A l'inverse, la réduction cathodique sur l'électrode de cuivre conduit à la formation d'ions hydroxyles, susceptible d'induire une répulsion électrostatique avec le décanoate.

1.5. Conclusions

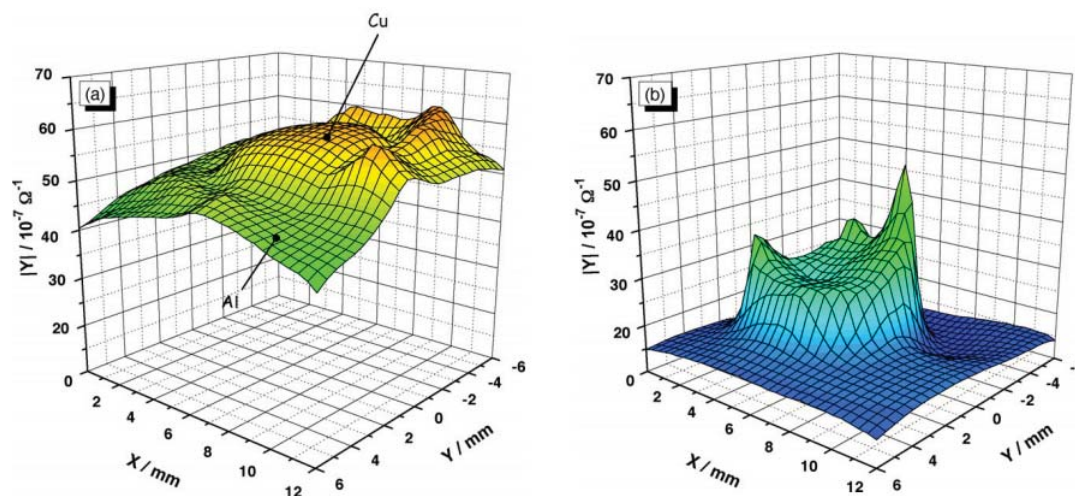


FIGURE 1.26 – Cartographies en admittance locale réalisées sur le couple Al/Cu après a) 2 h et b) 72 h d’immersion dans une solution contenant 0,05 M de décanoate de sodium (pH 6, électrolyte sans chlorure). Fréquence = 1 kHz [89]

1.5 Conclusions

La microstructure de l’alliage d’aluminium 2024 le rend sensible à la corrosion localisée par la présence de couplages galvaniques entre la matrice et les particules intermétalliques. Afin de le protéger, plusieurs inhibiteurs de corrosion existent, tels que les sels de cérium, le BTA ou la 8-HQ. Pour que la protection soit importante, il faut ajouter l’effet barrière d’un revêtement. Les revêtements hybrides organique-inorganique apparaissent comme une solution prometteuse, alliant une bonne adhésion et un bon effet barrière. La synthèse bibliographique révèle l’absence de revêtements de formulation standard, qui pourraient être facilement reproduits et permettre la comparaison des performances de chaque nouveau revêtement.

Il existe de nombreuses techniques permettant de caractériser les propriétés des revêtements anti-corrosion, telles que les techniques microscopiques (MEB, MET, AFM) et spectroscopiques (FT-IR, RMN, XPS). La spectroscopie d’impédance électrochimique (SIE) est particulièrement utilisée dans l’étude des revêtements hybrides organique-inorganique, car elle permet d’obtenir des informations non seulement sur les propriétés barrière du revêtement, mais aussi sur le comportement de l’interface substrat/revêtement.

L’analyse des données d’impédance est généralement faite à l’aide de circuits électriques équivalents,

qui mettent en évidence l'utilisation de CPE. Les éléments des schémas équivalents les plus utilisés sont les capacités et les résistances. La signification du CPE est peu ou pas discutée. Ceci révèle un manque de connaissances sur les CPE.

Plusieurs techniques électrochimiques locales sont également utilisées dans l'étude de la corrosion, telles que la SKP, la SVET ou la SIEL. Cette dernière a été utilisée à plusieurs reprises, dans l'étude de revêtements organiques, de couplages galvaniques, et pour étudier la corrosion de divers matériaux.

Dans ces travaux de thèse nous nous attacherons à étudier les revêtements monocouche principalement à l'aide des spectroscopies d'impédance électrochimique globale et locale. Les conditions expérimentales permettant de faire ces mesures sont décrites dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

Matériaux et méthodes d'étude

Sommaire

2.1	Matériaux et conditions expérimentales	55
2.1.1	Substrat	55
2.1.2	Préparation de surface	55
2.1.3	Formulation des revêtements hybrides	56
2.1.4	Produits inhibiteurs de corrosion	57
2.1.5	Application et séchage	57
2.2	Méthodes expérimentales	59
2.2.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique globale (SIE)	59
2.2.1.1	Montage et conditions expérimentales	59
2.2.1.2	Reproductibilité des résultats	60
2.2.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)	61
2.2.2.1	Montage expérimental	61
2.2.2.2	Positionnement de la sonde sur la rayure	64
2.2.3	Analyse thermique différentielle (ATD)	64
2.2.4	Microscopie électronique à balayage (MEB)	66
2.2.5	Test d'adhérence : mesures de flexion trois points	66

2.1. Matériaux et conditions expérimentales

Ce chapitre présente les matériaux et les méthodes d'étude utilisés ainsi que les conditions expérimentales mises en œuvre. Parmi les matériaux, l'alliage d'aluminium 2024 sera brièvement présenté, puis les produits composant la formulation des revêtements hybrides seront introduits, suivis des produits inhibiteurs de corrosion. A la suite de cela, les paramètres expérimentaux, tels que la préparation de surface de l'alliage d'aluminium 2024, l'application et les conditions de séchage des revêtements hybrides, seront présentés. Dans la partie méthodes, les conditions expérimentales pour les mesures d'impédance seront détaillées, suivies par la présentation de l'analyse thermique différentielle (ATD), de la microscopie électronique à balayage (MEB) et enfin du test d'adhérence par des mesures de flexion trois points.

2.1 Matériaux et conditions expérimentales

2.1.1 Substrat

Les éprouvettes utilisées sont des plaques d'alliage d'aluminium 2024 laminées de dimensions $125 \times 80 \times 1,6$ mm. La composition de l'alliage est rappelée dans le tableau 2.1. Les échantillons sont dans l'état métallurgique T3, qui consiste en une mise en solution à 495 ± 5 °C, une trempe à l'eau et un écrouissage suivi d'une maturation de 4 jours.

Tableau 2.1 – Composition chimique de l'alliage 2024 en pourcentage massique

	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Zr+Ti
2024	base	< 0,5	< 0,5	3,8-4,9	0,3-0,9	1,2-1,8	< 0,1	< 0,25	< 0,2

2.1.2 Préparation de surface

Les revêtements ont été appliqués sur les plaques d'aluminium ayant subi au préalable une préparation de surface spécifique visant à garantir un état de surface reproductible et favorable à une bonne adhésion du revêtement. La préparation consiste en un dégraissage dans un bain alcalin (pH = 9) à 60 °C pendant 15 min, suivi de deux rinçages à l'eau distillée, puis d'un décapage acide à 52 °C pendant 10 min, suivi à nouveau de deux rinçages à l'eau distillée.

En outre, trois traitements de surface différents ont été réalisés (tableau 2.2) dans le but d'analyser leur influence sur les résultats d'impédance. Des mesures d'adhérence par test de flexion trois points ont été réalisées sur ces échantillons.

Tableau 2.2 – Traitements de surface réalisés

Dénomination	Détail du traitement
Dégraissage	Dégraissage à la MEK (méthyléthylketone)
Ponçage	1) Dégraissage à la MEK 2) Ponçage au Scotch Brite 3) Dégraissage à la MEK
Sablage	1) Dégraissage à la MEK 2) Sablage 3) Dégraissage à la MEK

2.1.3 Formulation des revêtements hybrides

Au cours du développement de la formulation des revêtements monocouches hybrides, plusieurs paramètres ont été étudiés. Le revêtement hybride organique-inorganique est obtenu par une synthèse en deux étapes. Premièrement, une réaction de polyaddition a lieu entre une polyaminoamide (PAA), et un époxysilane, le 3-glycidoxypropylméthoxysilane (GLYMO). La partie époxyde de ce dernier réagit avec les fonctions amines de la PAA pour former un réseau organique. Dans le même temps, la partie silane du GLYMO est structurée par synthèse sol-gel, ce qui permet d'obtenir un réseau inorganique. Les deux réseaux sont issus de la même molécule d'organosilane, et permettent donc d'obtenir un réseau interpénétré.

Le GLYMO a ensuite été remplacé par un autre organosilane, le 3-glycidoxypropyléthoxysilane (GLYEO). Celui-ci possède des groupements éthoxy, afin d'obtenir un réseau silane plus dense qu'avec les groupements méthoxy du GLYMO. Il a cependant été montré que le GLYMO et le GLYEO conduisaient aux mêmes résultats de SIE. La présence du TEOS (tétraéthoxysilane) en tant que précurseur inorganique permet de densifier la partie sol-gel du revêtement. Le solvant est le butanol secondaire, qui remplace l'éthanol, hautement volatil et difficile à utiliser dans un cadre industriel.

Une catalyse préalable de la réaction d'hydrolyse du GLYEO permet de contrôler la proportion partie

2.1. Matériaux et conditions expérimentales

hydrolysée/partie condensée de la réaction de polymérisation issue du procédé sol-gel, et ainsi d'optimiser ses propriétés. Le GLYEO a été hydrolysé, et la nature du catalyseur (acide chlorhydrique, acide acétique), de même que la durée de l'hydrolyse, ont été étudiées.

L'influence du rapport entre les fonctions amine de la PAA et la fonction époxyde du GLYEO a également été analysée, en comparant trois revêtements de composition PAA/GLYEO/Butanol/TEOS/ CH_3COOH différente. Par souci de simplification, ce rapport sera nommé « ratio amine/organosilane ». Les ratios sont donnés dans le tableau 2.3. Les formulations sont constituées de trois composants (base, durcisseur, et troisième composant), comme indiqué dans le tableau 2.3. Ces revêtements ont été formulés et appliqués par les entreprises RESCOLL et MAPAERO. Le premier contient un excès d'organosilane, et sera nommé vernis O. Le suivant, contient les parties organiques et inorganiques en stoechiométrie, et sera nommé vernis S. Le troisième contient un excès d'amine, et sera nommé vernis A. En raison de la grande taille de la molécule de polyaminoamide, la fonction époxyde de l'organosilane utilisée seule ne permet pas de faire réagir toutes les fonctions amines. Afin de réduire la quantité d'amine libre, un époxyde trifonctionnel a été ajouté dans la formulation. Cette opération a été réalisée dans le but d'augmenter les propriétés barrière du revêtement. Le vernis résultant est nommé vernis E (tableau 2.3).

2.1.4 Produits inhibiteurs de corrosion

Plusieurs pigments ont été utilisés. Le cérium a été incorporé dans le vernis sous forme d'acétate de cérium hydraté ($\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 99,9 % - Sigma Aldrich). Pour des raisons de confidentialité, la nature des autres pigments ne sera pas détaillée. Les dénominations simplifiées suivantes ont été adoptées : pigments B et C. Ces pigments ont été testés à l'aide de la SIE pour plusieurs concentrations, répertoriées dans le tableau 2.4. Pour les mesures par SIEL, une seule concentration par pigment a été utilisée : pigment B à 15 %, pigment C à 5 %, et mélange B (10 %) + C (5 %).

2.1.5 Application et séchage

Le revêtement a été appliqué sur le substrat par deux méthodes. La première, qui doit être utilisée lors de l'application industrielle du revêtement, est la méthode de projection par aspersion. Les conditions de pression et de temps d'application sont restées les mêmes au cours du développement

Tableau 2.3 – Vernis étudiés pour l'influence du ratio amine/organosilane sur les performances anti-corrosion du revêtement

Vernis	Electrolyte	Composition	Ratio amine /organosilane	Epaisseur du revêtement (μm)
O	Na ₂ SO ₄ 0,5 M	1) Base : PAA + Butanol + TEOS 2) Durcisseur : GLYEO + CH ₃ COOH	1/2	15 \pm 1
	NaCl 0,5 M	3) TEOS		10 \pm 1
S	Na ₂ SO ₄ 0,5 M	1) Base : PAA + Butanol + TEOS 2) Durcisseur : GLYEO + CH ₃ COOH 3) TEOS	1	20 \pm 1
A	Na ₂ SO ₄ 0,5 M	1) Base : PAA + Butanol + TEOS 2) Durcisseur : GLYEO + CH ₃ COOH 3) TEOS	2/1	20 \pm 1
E	Na ₂ SO ₄ 0,5 M	1) Base : PAA + Butanol + GLYEO 2) Durcisseur : Epoxyde + TEOS	1	20 \pm 1
	NaCl 0,5 M	3) CH ₃ COOH		18 \pm 1

Tableau 2.4 – Récapitulatif des concentrations utilisées pour les différents pigments

Pigment	concentration (% massique)	Vernis utilisé
Ce	0,5 - 2 - 5 - 15	A
B	15 - 20 - 25 - 30	A
	10 - 15 - 20	E
C	5 - 10	E
B + C	10 et 5	E

des revêtements hybrides. Un pistolet pneumatique à gravité, équipé d'une buse de 1,8 mm a permis d'appliquer le sol en 3 ou 4 couches, à l'aide d'une pression comprise entre 2,5 et 4 bars. La deuxième méthode est celle du dépôt par force centrifuge, ou « spin-coating ». Elle consiste à déposer une goutte de solution sur l'éprouvette, puis à lui appliquer un mouvement de rotation qui permet d'étaler le sol sur la surface de l'éprouvette. Afin d'obtenir une épaisseur de l'ordre de 20 μm , les paramètres choisis sont 800 tr.min⁻¹ pendant 30 s et cette opération est répétée trois fois.

Sur la figure 2.1, des diagrammes d'impédance obtenus avec les deux types d'application sont comparés. Les résultats sont très proches, pour les deux temps d'immersion. Compte-tenu de ce

2.2. Méthodes expérimentales

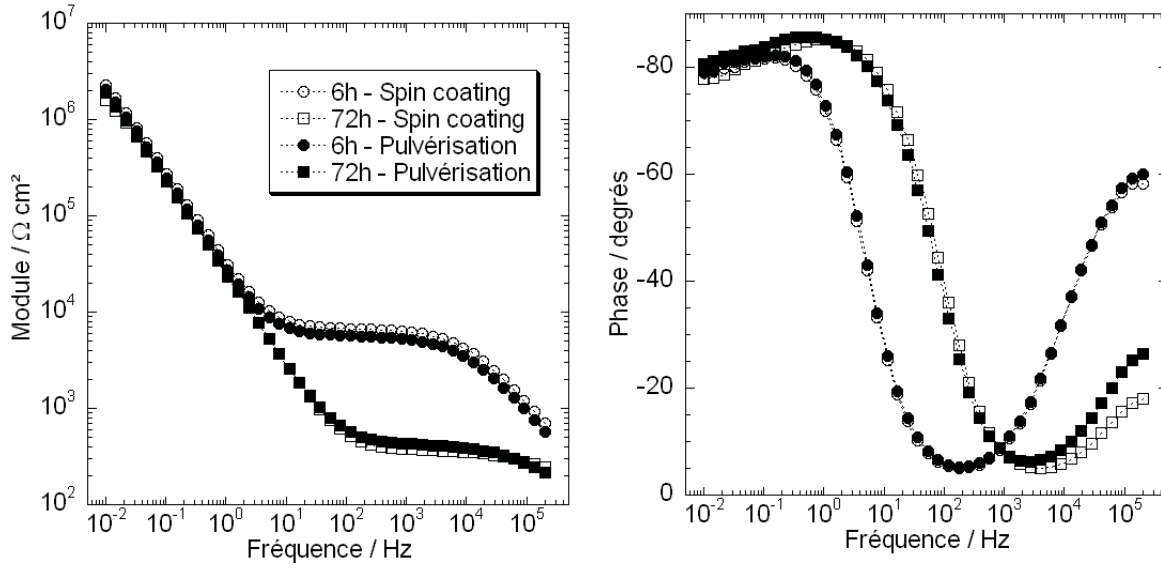


FIGURE 2.1 – Diagrammes d'impédance (coordonnées de Bode) obtenus pour deux temps d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,5 M pour deux revêtements identiques (PAA (excès)/GLYEO/TEOS/Butanol) d'épaisseur 21 μm , déposés par la méthode de « spin-coating » (symboles creux) et par pulvérisation (symboles pleins)

résultat il a été considéré que les deux méthodes d'application n'avaient pas d'influence sur les résultats d'impédance. Dans la suite du manuscrit, le type d'application ne sera pas précisé.

Après application, les éprouvettes ont été mises à désolvanter pendant 12 h à 23 °C. Elles ont ensuite été placées dans une étuve pour finir l'étape de polymérisation. Différentes températures ont été étudiées, afin d'observer leur influence sur les propriétés barrière du revêtement. Les couples temps/températures de 60°C (2h30), 80°C (1h30), 100 et 120 °C (1h) ont été testées.

2.2 Méthodes expérimentales

2.2.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique globale (SIE)

2.2.1.1 Montage et conditions expérimentales

Le montage expérimental pour les mesures d'impédance conventionnelles se compose d'une cellule classique à trois électrodes, comprenant une électrode de travail (éprouvette d'aluminium 2024 revêtue), une contre-électrode (en platine) et une électrode de référence. Pour la solution de Na_2SO_4 , une électrode de référence au sulfate mercurieux saturé en K_2SO_4 ($E = 0,651\text{V}/ESH$) est utilisée, et

pour la solution de NaCl une électrode de référence au calomel saturé en KCl ($E = 0,248V/ENH$) a été utilisée. L'électrode de travail est fixée sur un cylindre en plexiglas à l'aide de quatre vis, et l'étanchéité est assurée par un joint torique en caoutchouc. La surface de travail résultante est un disque de 24 cm^2 . Cette configuration permet d'éliminer la composante radiale du courant [90]. La contre-électrode et l'électrode de référence sont placées sur le haut du cylindre à l'aide d'un porte-électrode, comme représenté sur la figure 2.2. Les revêtements hybrides ont été caractérisés dans des

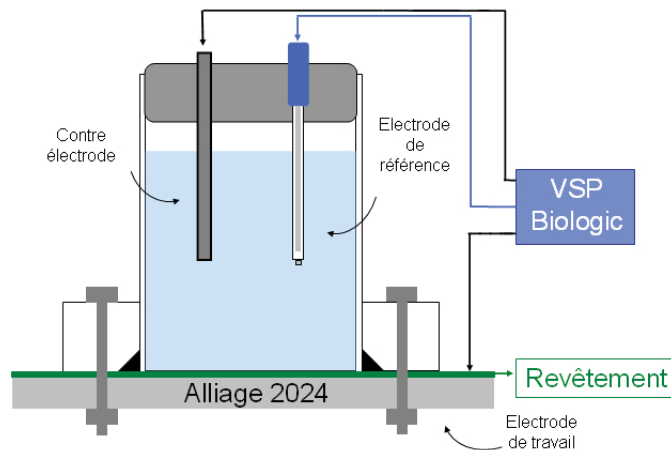


FIGURE 2.2 – Schéma du montage utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique

solutions de Na_2SO_4 0,5 M ou de NaCl 0,5 M, pour des temps d'immersion allant de 2 h à 804 h (5 semaines). En général, les performances anticorrosion des revêtements sont évaluées dans des solutions contenant du NaCl (NaCl seul, ou dans la solution de Harrison $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3,5 g/L, NaCl 0,4 g/L) [54]. Dans ce travail, une solution de Na_2SO_4 , dans laquelle l'évolution des systèmes est plus lente que dans la solution de NaCl, a été utilisée afin d'obtenir une meilleure connaissance des propriétés intrinsèques des revêtements hybrides. Les mesures d'impédance ont été réalisées au potentiel de corrosion à l'aide d'un appareillage VSP Biologic. Les échantillons ont été soumis à une perturbation potentiostatique sinusoïdale d'amplitude 20 mV (valeur efficace), sur une gamme de fréquence allant de 200 kHz à 3 mHz avec 6 points par décade.

2.2.1.2 Reproductibilité des résultats

La représentation de Bode a été souvent choisie dans ce travail, car elle permet de visualiser tous les phénomènes qui se produisent dans toute la gamme de fréquence. La figure 2.3 donne, à titre

2.2. Méthodes expérimentales

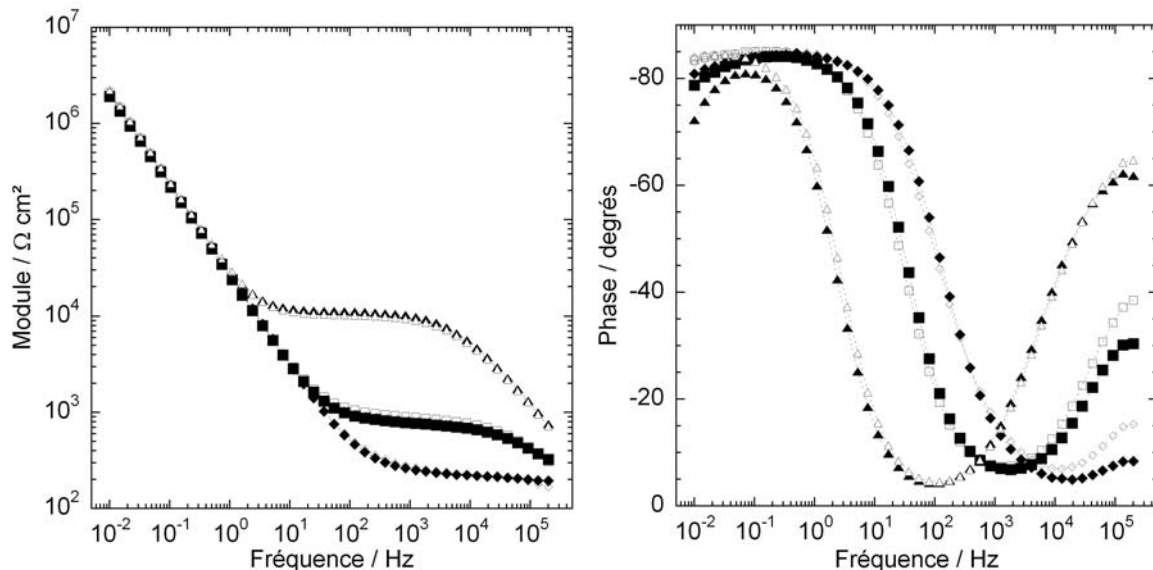


FIGURE 2.3 – Diagrammes de Bode obtenus pour deux échantillons de revêtement hybride identiques (PAA (excès)/GLMEO/TEOS/Ethanol) après 6 h (\triangle , \blacktriangle), 48 h (\square , \blacksquare), 168 h (\diamond , \blacklozenge) d'immersion dans Na_2SO_4 0,5 M

d'exemple, des diagrammes d'impédance, obtenus pour deux échantillons d'un même revêtement hybride (symboles pleins pour l'un, et creux pour l'autre), obtenus au cours du temps d'immersion en milieu Na_2SO_4 0,5 M. Les courbes se superposent quasiment dans toute la gamme de fréquence. Sur la phase, particulièrement sensible, on note une légère différence entre les courbes des deux échantillons dans la partie très haute fréquence (entre 60 et 200 kHz). Dans la partie basse fréquence, la phase indique un écart allant de 2 à 10 degrés entre les courbes obtenues pour les deux échantillons après 6 h d'immersion. Pour ce temps d'immersion court, il est possible que les systèmes n'aient pas encore atteint un état stationnaire, ce qui pourrait expliquer la différence entre les deux courbes. La reproductibilité des résultats a été testée à plusieurs reprises et a toujours été satisfaisante.

2.2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)

2.2.2.1 Montage expérimental

Le schéma de fonctionnement de la chaîne de mesure d'impédance locale est présenté sur la figure 2.4. Il s'agit d'un montage à cinq électrodes. Celui-ci comprend une électrode de travail, une contre-électrode et électrode de référence, et une bi-électrode, capable de mesurer une différence lo-

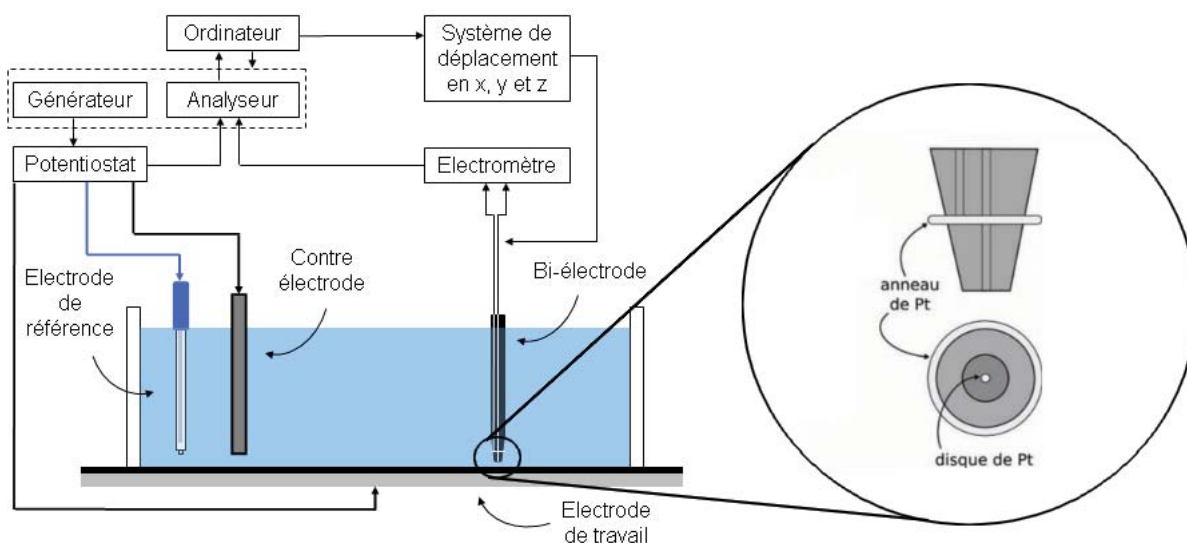


FIGURE 2.4 – Schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique locale, comprenant une contre-électrode, une électrode de référence, une électrode de travail et une bi-électrode

cale de potentiel. Elle est constituée d'un disque de platine en guise d'électrode inférieure et d'un anneau en platine pour l'électrode supérieure (zoom sur la figure 2.4). La distance d entre les deux électrodes composant la bi-électrode est de 2 mm. Jorcin [78] a montré que la présence d'un nœud dans la conception de la bi-électrode commerciale générerait une perturbation dans la mesure locale. Le nœud a été sectionné, permettant alors à l'anneau d'être uniforme dans sa géométrie. La sonde modifiée (Figure 2.5) a été utilisée dans ces travaux. La chaîne de mesure est composée d'une interface électrochimique Solartron 1287 reliée à un FRA Solartron 1250. La bi-électrode est fixée sur un système de déplacement dans les trois directions. L'utilisation de moteurs pas à pas permet un déplacement

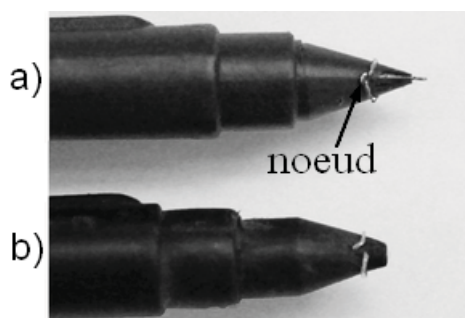


FIGURE 2.5 – Photographie de la bi-électrode avant modification (a) et après modification (b)

2.2. Méthodes expérimentales

reproductible de $1\ \mu\text{m}$ et, ainsi, assure une grande précision dans le positionnement de la bi-électrode. Cette dernière est reliée à un électromètre afin de mesurer le courant local. L'ensemble composé du système de déplacement et de l'électromètre est commercialisé sous le nom de LEIS Solartron 1275. Le FRA et le système 1275 sont pilotés par un ordinateur à l'aide du logiciel LEIS 219 développé par la société UNISCAN. L'interface a été utilisée en mode manuel.

Les mesures ont été effectuées dans une solution de NaCl pour deux concentrations différentes : $10^{-3}\ \text{M}$ ou $10^{-1}\ \text{M}$. La solution de concentration $10^{-3}\ \text{M}$ a une résistivité élevée, ce qui améliore la mesure du courant local. La solution la plus concentrée ($10^{-1}\ \text{M}$) a été utilisée dans le but d'accélérer les processus de corrosion. Pour les mesures SIEL, le signal perturbateur en potentiel est sinusoïdal et le point de polarisation est le potentiel de corrosion E_{corr} . L'amplitude de perturbation appliquée au système est variable mais demeure élevée dans la majorité des cas ($> 50\ \text{mV}$). La sonde a été placée au-dessus d'un défaut artificiel, une rayure de $200\ \mu\text{m}$ de large (figure 2.6). La gamme de fréquence utilisée est de $10\ \text{kHz}$ à $500\ \text{mHz}$. Pour les cartographies, la sonde a été déplacée sur une surface délimitée par un carré (ABCD) de $1\ \text{cm}^2$ centré sur la rayure (figure 2.6), qui comprend 32 lignes de 32 points de mesure à la fréquence de $1\ \text{kHz}$. Les diagrammes d'impédance locale ont été obtenus au-dessus de la rayure, au centre de l'arête (AB) du carré (ABCD).

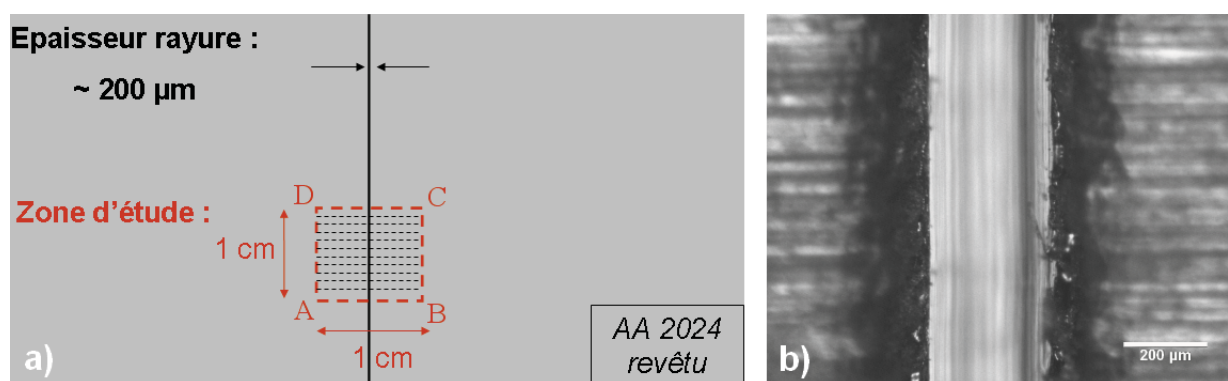


FIGURE 2.6 – Schéma de la préparation des échantillons pour l'étude par SIEL (a) et micrographie d'une rayure effectuée au cutter sur un revêtement hybride (b)

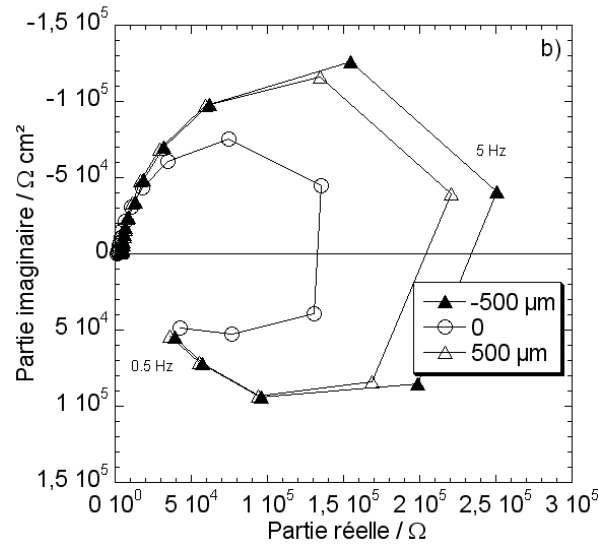


FIGURE 2.7 – Partie haute fréquence (a) et basse fréquence (b) des diagrammes d'impédance locale obtenus pour différentes positions de la sonde sur le revêtement hybride dans lequel est incorporé le pigment C, après 24 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,001 M

2.2.2.2 Positionnement de la sonde sur la rayure

Dans le cas de diagrammes d'impédance locale, la sonde doit être placée en un point précis de l'échantillon, au-dessus de la rayure. Pour placer la sonde sur la rayure, plusieurs mesures ont été réalisées au voisinage de la rayure. La figure 2.7 montre des diagrammes identiques de part et d'autre de la rayure, en haute fréquence (Figure 2.7a) ou en basse fréquence (Figure 2.7b). Ceci indique que le positionnement de la sonde au-dessus de la rayure est facilement réalisable.

La distribution de courant et de potentiel varie selon la position de la sonde au niveau de la rayure. La sonde utilisée ne peut mesurer que la composante normale du courant (Figure 2.8). La contribution normale du courant sera plus importante au-dessus de la rayure, ce qui implique que plus de courant sera collecté et, par conséquent, l'impédance sera plus faible. Sur la figure 2.7 l'impédance la plus faible correspond donc à la mesure d'impédance au dessus de la rayure.

2.2.3 Analyse thermique différentielle (ATD)

Afin de caractériser les propriétés d'un polymère, il est possible de déterminer sa température de transition vitreuse, T_g , et l'enthalpie de réaction, ΔH , grâce à l'analyse thermique différentielle (Figure

2.2. Méthodes expérimentales

2.9) [91]. La température de l'échantillon est comparée en permanence à la température d'une référence (capsule vide). L'échantillon et la référence sont placés dans le même four, dont la température varie linéairement avec le temps. La différence de température entre l'échantillon et la référence (ΔT) est alors mesurée, en fonction de la température de programmation. Les analyses ont été réalisées sous balayage d'un gaz inerte (argon) pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four. L'appareillage utilisé est un Netzch DSC 204 et CC200L Controller. Des balayages en température allant de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été réalisés. Les échantillons de revêtement ont été prélevés (environ 20 mg de produit) et ont été introduits dans une capsule en aluminium de $40\text{ }\mu\text{L}$ puis pesés avec une balance de précision. La chaleur de réaction (ΔH) est directement reliée à ΔT par la formule :

$$\Delta H = C_p \cdot \Delta T \quad (2.1)$$

avec C_p la capacité calorifique de l'appareillage (four et capsule de référence). Ainsi, il est possible de tracer les courbes de variation de l'enthalpie en fonction du temps, ou de la température de l'échantillon.

Il existe plusieurs manières de déterminer la valeur de la T_g . Nous avons choisi de prendre la valeur « onset », qui correspond à l'intersection de la ligne de base et de la tangente passant par le point d'inflexion, c'est-à-dire au commencement de la transformation. La détermination de la T_g est ainsi réalisée à $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

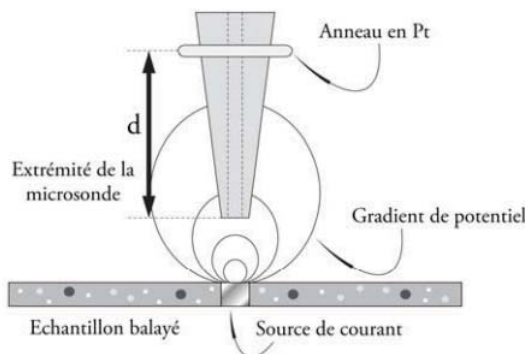


FIGURE 2.8 – Schéma de l'extrémité de la bi-électrode au voisinage de l'électrode de travail

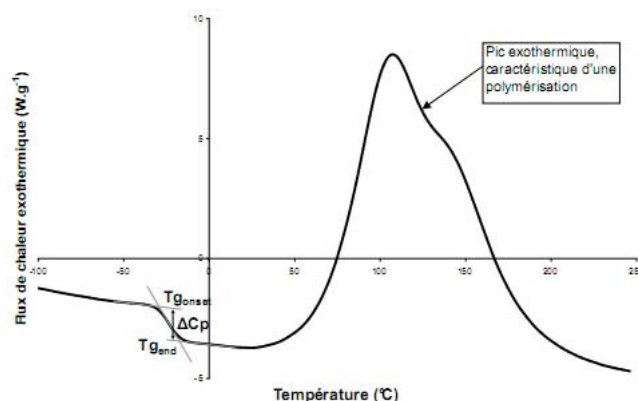


FIGURE 2.9 – Exemple de thermogramme, d'après Aufray [91]

2.2.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées à l'aide d'un appareil LEO 435 VP (résolution spatiale théorique de 4 nm). L'appareil dispose de deux détecteurs pour l'imagerie : un détecteur à électrons secondaires permet d'observer la topographie de surface, et un détecteur à électrons rétrodiffusés permet d'obtenir une image en contraste chimique. Cette technique a été utilisée principalement pour mesurer les épaisseurs des revêtements. Pour cela, des échantillons de 2 cm² ont été découpés, puis la tranche a été polie avec des papiers en carbure de silicium allant jusqu'au grade 4000. Aucune résine époxyde, à chaud ou à froid, n'a été utilisée car dans certains cas elles endommageaient le revêtement. Ce dernier étant isolant, les échantillons ont été systématiquement métallisés : une fine couche d'argent est déposée, afin de diminuer l'accumulation de charges électriques à la surface du métal, ce qui améliore la qualité de l'image. Un exemple de cliché obtenu sur un échantillon de revêtement hybride est présenté sur la figure 2.10.

2.2.5 Test d'adhérence : mesures de flexion trois points

Cette méthode de caractérisation permet de quantifier l'adhérence d'un revêtement sur un substrat en mesurant la force maximale à la rupture : le test utilisé correspond à la norme ISO 14679-1997. Le test de flexion trois points est sensible aux variations des propriétés physico-chimiques de l'interphase présente dans les systèmes collés ou peints [92] [93]. Un plot de polymère (de dimensions constantes : 25 mm de long, 5 mm de large, et 7 mm de haut) est moulé au centre de l'éprouvette d'alliage

2.2. Méthodes expérimentales

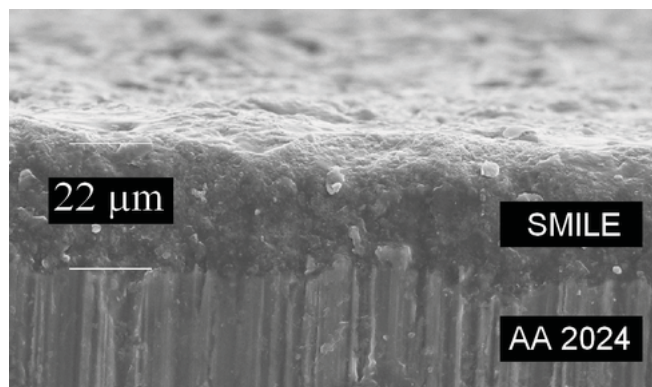


FIGURE 2.10 – Cliché MEB d’une section transverse d’un revêtement hybride déposé sur l’alliage d’aluminium 2024

d’aluminium 2024 revêtu (elle-même de dimensions constantes : 50 mm de long et 10 mm de large), comme indiqué sur la figure 2.11a. La présence du plot induit une discontinuité de rigidité sur les côtés de ce dernier. L’essai consiste à appliquer, via un poinçon, une sollicitation à vitesse constante, au centre de l’éprouvette reposant sur deux points d’appui, distants de 35 mm (Figure 2.11b). La

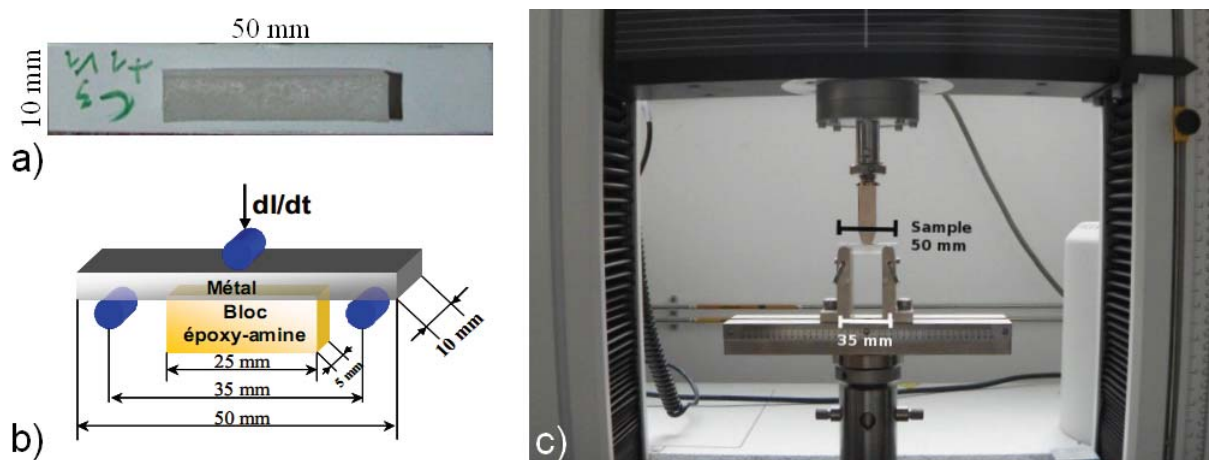


FIGURE 2.11 – Photographie d’un échantillon utilisé pour le test d’adhérence par flexion trois points (a), représentation schématique du test de flexion trois points (b) et photographie de l’appareillage de flexion trois points (c)

réaction à la déformation de l’éprouvette est alors mesurée par l’intermédiaire d’un capteur de force (5000 N, de sensibilité $\pm 0,5$ N) associé à une chaîne de mesure et d’acquisition de données. L’appareillage utilisé est une machine de traction Instron 3367 (Figure 2.11c), équipé du logiciel Bluehill. La courbe force/déplacement de la traverse mobile est de 0,5 mm/min. Une courbe force/déplacement

($D = f(F)$) est obtenue. Parmi l'ensemble des paramètres accessibles, la force maximale à la rupture (F_{max}) est utilisée pour caractériser l'adhérence, à condition que la rupture s'amorce à l'interface polymère/substrat. La force maximale à la rupture est en effet le paramètre le plus représentatif de l'initiation de la rupture, car elle reste quasiment constante, même si les plots de polymère d'une même série d'échantillons ont des largeurs et des volumes légèrement différents.

Avant les essais, les échantillons ont été dégraissés avec de l'éthanol et immergés dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes, toujours dans l'éthanol. Ensuite, le dépôt du mélange de prépolymère a été réalisé à l'aide d'une seringue. Sa forme parallélépipédique est obtenue à l'aide d'un moule en silicone, réalisé à cet effet à partir de silicone visqueux rhodorsil ® RTV 3240 PC de Rhodia. Le moule en silicone est ensuite pressé sur les substrats par serrage de deux plaquettes métalliques. Le mélange époxyde-amine a été déposé dans chaque cavité à l'aide d'une seringue. La polymérisation est effectuée dans une étuve, à 60°C pendant trois heures, puis 120°C pendant une heure.

La charge maximale (F_{max} , directement mesurée sur la courbe charge/déplacement) a été prise pour la mesure d'adhérence du revêtement hybride sur l'alliage d'aluminium 2024. Six à huit échantillons ont été préparés et testés pour chaque mesure de charge. La valeur moyenne de F_{max} , et sa déviation standard (erreur dans la mesure) ont été déterminées.

Chapitre 3

Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

Sommaire

3.1	Introduction à l'analyse des résultats d'impédance	71
3.2	Influence des paramètres expérimentaux et de formulation sur les propriétés anticorrosion du revêtement	73
3.2.1	Influence des paramètres expérimentaux	73
3.2.1.1	Influence de l'épaisseur	73
3.2.1.2	Influence de la température de séchage	75
3.2.2	Influence de la formulation	78
3.2.2.1	Influence du solvant	78
3.2.2.2	Influence de l'hydrolyse de l'époxy-silane	78
3.2.2.3	Ratio amine/organosilane	80
3.2.2.4	Addition d'un époxyde trifonctionnel	85
3.2.3	Conclusions	88
3.3	Analyse des données d'impédance	88
3.3.1	Modèle de loi de puissance	89
3.3.2	Comparaison des ajustements obtenus à partir des différentes représentations du modèle de loi de puissance	93
3.3.3	Analyse des profils de résistivité dans l'épaisseur du revêtement	96
3.3.4	Conclusions	99
3.4	Test d'adhérence : Essais de flexion trois points	100
3.4.1	Comparaison entre le vernis dense et le vernis poreux	100
3.4.2	Influence de la préparation de surface	101
3.4.3	Conclusions	105
3.5	Conclusions	106

3.1. Introduction à l'analyse des résultats d'impédance

Dans ce premier chapitre de résultats, l'influence des paramètres de formulation (composition, ratio amine/organosilane) et des paramètres expérimentaux (épaisseur, température de séchage, préparation de surface) sur les performances des revêtements a été étudiée par des mesures de SIE au cours du temps d'immersion dans une solution de sulfate de sodium. Ces paramètres ont été étudiés pour un vernis particulièrement poreux, afin de pouvoir observer rapidement l'influence de chacun d'entre eux. En effet, pour un revêtement dont les propriétés barrière seraient élevées, l'influence des paramètres de formulation serait plus difficile à mettre en évidence. Les propriétés barrière ont été caractérisées à l'aide du module de l'impédance obtenu à haute ou moyenne fréquence. Certains revêtements se sont distingués par des propriétés barrière intéressantes, et de ce fait ont fait l'objet de caractérisations dans une solution de chlorure de sodium, plus agressive vis-à-vis de l'alliage d'aluminium 2024. Par ailleurs, les diagrammes d'impédance ont mis en évidence un comportement CPE. Celui-ci a été analysé par un modèle de loi de puissance, récemment proposé par Hirschorn et coll. [72] [71]. Ce modèle suggère que le comportement CPE, observé pour les revêtements ou pour les couches d'oxydes, peut être dû à une distribution normale de résistivité dans l'épaisseur du film selon une loi de puissance. L'application de ce modèle sera discutée et des profils de résistivité seront tracés, permettant d'accéder à une information supplémentaire dans la caractérisation des revêtements. Enfin, à titre exploratoire, quelques essais de flexion trois points seront réalisés afin de discuter de l'adhérence des revêtements en relation avec des préparations de surface différentes.

3.1 Introduction à l'analyse des résultats d'impédance

La figure 3.1 présente des diagrammes d'impédance obtenus sur un revêtement au cours du temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M. Sur ces diagrammes, la valeur du module très haute fréquence correspond à la résistance de l'électrolyte ($\simeq 150 \Omega \text{ cm}^2$). On observe deux autres domaines caractéristiques :

1) La partie haute fréquence (HF), ($10^5 \text{ Hz} > f > 10^2 \text{ Hz}$) pour laquelle le module d'impédance présente un plateau qui caractérise les propriétés barrière du revêtement. La valeur du module relevée graphiquement sur ce plateau (module HF) donne une information quantitative sur la résistance de film, souvent associée à une résistance d'électrolyte dans les pores du revêtement. La mesure de spectres

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

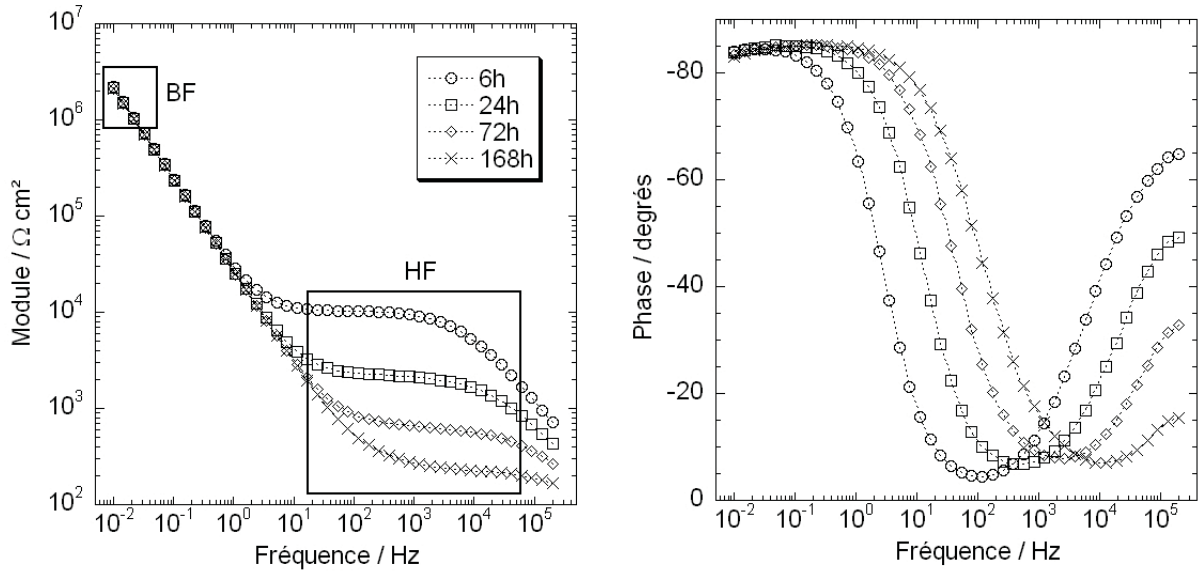


FIGURE 3.1 – Exemple de diagrammes de Bode obtenus au cours du temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M sur un revêtement hybride PAA (excès)/GLYEO/TEOS/Butanol/ CH_3COOH (Vernis A). Epaisseur : 18 μm .

d'impédance au cours du temps d'immersion permet donc de suivre la variation des propriétés barrière au cours du temps. Sur cet exemple (figure 3.1), le module HF diminue rapidement au cours du temps. Cette diminution est généralement attribuée à la pénétration de l'électrolyte dans le revêtement [94]. Le système de peinture présenté ici est caractérisé par une porosité importante. Il sera utilisé afin d'analyser l'influence de divers paramètres (épaisseur, température de séchage, formulation) sur les propriétés du revêtement.

2) La partie basse fréquence (BF) ($f = 0,01$ Hz) caractérise l'interface métal/revêtement. Dans le cas de systèmes revêtus, le module BF, relevé à la fréquence mesurée la plus basse, peut être utilisé afin d'évaluer la résistance à la corrosion du substrat [95] [96] [97]. La lecture de ce paramètre doit être accompagnée de l'observation des échantillons. En effet, une chute brutale du module et de la phase BF est souvent liée à l'apparition de corrosion par piqûre dans le cas des alliages d'aluminium. Pour l'exemple de la figure 3.1, on note que le module BF reste élevé et invariant au cours du temps d'immersion. La phase est également invariante au cours du temps. Ces observations traduisent que l'interface substrat/revêtement n'a pas subi de dégradation au cours des 168 h d'immersion.

3.2 Influence des paramètres expérimentaux et de formulation sur les propriétés anticorrosion du revêtement

3.2.1 Influence des paramètres expérimentaux

3.2.1.1 Influence de l'épaisseur

L'épaisseur est un paramètre important dans l'élaboration du revêtement. Une épaisseur suffisante doit être déposée pour conférer de bonnes propriétés barrière, mais pas trop importante pour ne pas augmenter le poids total de peinture appliquée sur l'avion. Deux revêtements de même formulation et d'épaisseur différente ont été étudiés par SIE. Les diagrammes obtenus pour les premiers temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M sont présentés sur la figure 3.2.

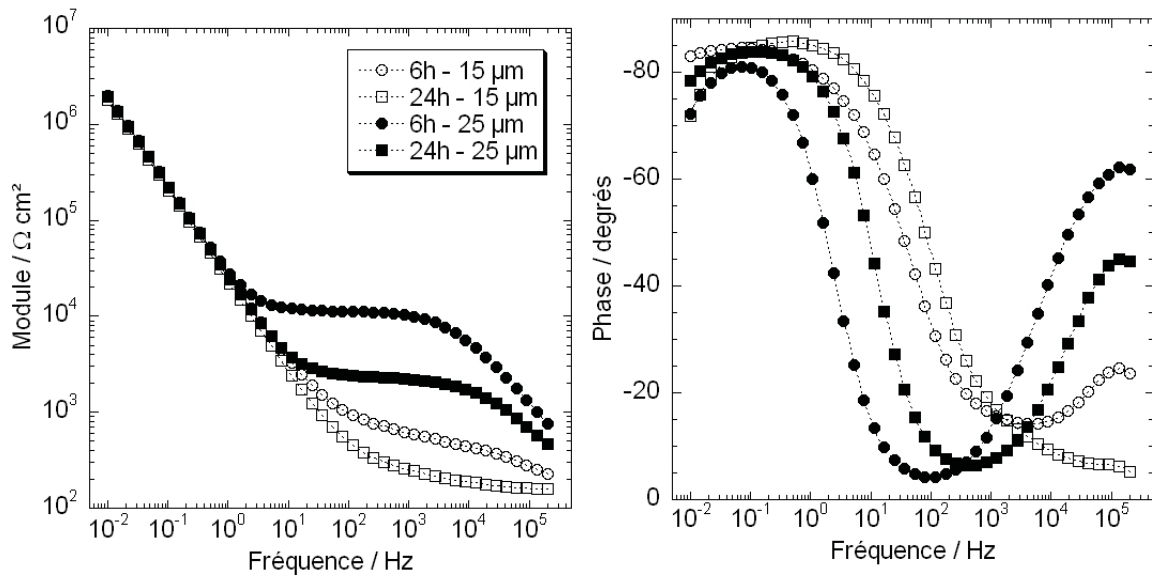


FIGURE 3.2 – Diagrammes d'impédance obtenus au cours des premiers temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M pour deux épaisseurs de revêtement : 15 μm (symboles creux) et 25 μm (symboles pleins). Système étudié : PAA(excès)/GLYMO/TEOS/Ethanol

Le plateau obtenu en haute fréquence est fortement influencé par l'épaisseur. Pour les deux revêtements, on observe une diminution rapide des propriétés barrière. Après 24 h d'immersion, la valeur du module HF pour une épaisseur de 15 μm passe de 500 à 150 $\Omega \text{ cm}^2$, soit une valeur proche de la résistance de l'électrolyte. Pour une épaisseur de 25 μm , la valeur du module HF est plus élevée (entre 1.10^4 et $2.10^3 \Omega \text{ cm}^2$) caractéristique de propriétés barrière plus importantes. La partie basse

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

fréquence du module n'est pas influencée par la différence d'épaisseur, mais la mesure de la phase est plus sensible : pour une épaisseur de 25 μm , la phase augmente au cours du temps, de -70 degrés à - 80 degrés, alors que pour une épaisseur de 15 μm , elle diminue au cours du temps de -85 degrés à - 70 degrés.

Pour les deux revêtements, l'évolution des modules d'impédance à haute fréquence et à basse fréquence est ensuite présentée pour de plus longs temps d'immersion sur la figure 3.3. Pour une

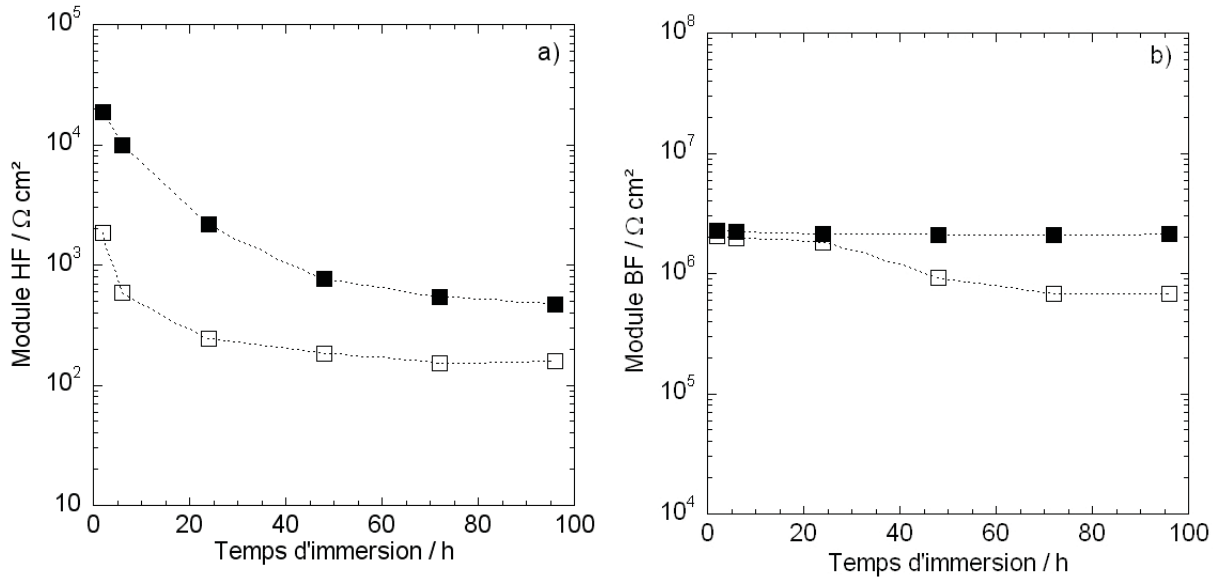


FIGURE 3.3 – Evolution des modules d'impédance à haute fréquence (environ 1 kHz) (a) et à basse fréquence (0,01 Hz) S(b) obtenus au cours du temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M pour les revêtements d'épaisseur 15 μm (\square) et 25 μm (\blacksquare). Système étudié : PAA(excès)/GLYMO/TEOS/Ethanol

épaisseur de 25 μm , le module HF se stabilise à $5 \cdot 10^2 \Omega \text{ cm}^2$, valeur supérieure à celle obtenue pour une épaisseur de 15 μm ($150 \Omega \text{ cm}^2$). Après 24 h d'immersion, les propriétés barrière du revêtement de 15 μm sont perdues. Une épaisseur de 25 μm permet donc d'obtenir des propriétés barrière plus importantes qu'une épaisseur de 15 μm . Les valeurs des modules BF sont constantes au cours du temps pour une épaisseur de 25 μm . Pour 15 μm , on observe une diminution à partir de 24 h d'immersion, puis les valeurs se stabilisent autour de $7 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}^2$ à partir de 72 h d'immersion. Aucune piqûre n'a été observée sur le revêtement le moins épais.

Dans la suite de ce travail, une épaisseur d'au moins 20 μm sera privilégiée. Cependant, il est

3.2. Influence des paramètres expérimentaux et de formulation sur les propriétés anticorrosion du revêtement

difficile d'obtenir une épaisseur reproductible au micromètre près par pulvérisation manuelle. Au cours des diverses campagnes d'expériences, des différences d'épaisseur pour un même revêtement ont été observées. De ce fait, l'épaisseur des revêtements a été systématiquement contrôlée.

3.2.1.2 Influence de la température de séchage

Plusieurs températures de séchage (T_s) ont été étudiées (60, 80, 100 et 120 °C). A titre de comparaison, les diagrammes d'impédance obtenus pour les quatre revêtements élaborés aux différentes températures sont représentés pour deux temps d'immersion (2 h et 48 h) sur la figure 3.4. Après 2 h d'immersion, on distingue clairement deux groupes : les températures de séchage les plus basses (BT) correspondant à 60 et 80 °C d'une part, et les T_s les plus hautes (HT) à 100 et 120 °C d'autre part. Le groupe BT se caractérise par un effet barrière faible ($2 \cdot 10^3 \Omega \text{ cm}^2$) et la présence d'une constante de temps autour de la fréquence de 10^3 Hz . Cette constante de temps disparaît après 6 h d'immersion. Le groupe HT possède un effet barrière plus élevé ($10^4 \Omega \text{ cm}^2$). Dans la partie basse fréquence, les deux groupes se séparent à nouveau. On l'observe particulièrement sur la phase, où la différence entre les HT et les BT est de 30 degrés. Après 48 h d'immersion, les plateaux HF sont proches pour toutes les températures de séchage. En revanche, la différence existe toujours dans la partie basse fréquence. L'évolution des modules d'impédance obtenus à haute fréquence et à basse fréquence pour des temps d'immersion plus longs est donnée sur la figure 3.5. L'évolution du module HF montre que la différence d'effet barrière entre les groupes HT et BT n'est plus visible à partir de 48 h d'immersion. L'évolution des modules HF forme alors un ensemble de courbes comprises entre 100 et $200 \Omega \text{ cm}^2$. La valeur du module BF diminue au début de l'immersion pour toutes les T_s (jusqu'à 6 h pour 100 et 120 °C et jusqu'à 24 h pour 60 et 80 °C). Ensuite, l'ensemble des modules évolue de manière constante (entre 2 et $3 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ pour 100 et 120 °C, et entre $7 \cdot 10^5$ et $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ pour 60 et 80 °C). La différence dans les valeurs du module BF observée sur les diagrammes de Bode de la figure 3.4 est maintenue jusqu'à la fin de l'immersion. Pour comprendre les raisons pour lesquelles la T_s a une influence notable sur les résultats d'impédance, des mesures d'ATD ont été effectuées sur les quatre échantillons. Les résultats sont regroupés dans le tableau 3.1. Les températures de transition vitreuse (T_g) mesurées pour tous les échantillons ont permis de retrouver la séparation en deux groupes déjà observée avec les mesures d'impédance. Dans le groupe des BT, les T_g sont comprises entre 17 et 20 °C (Tableau 3.1), soit des

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

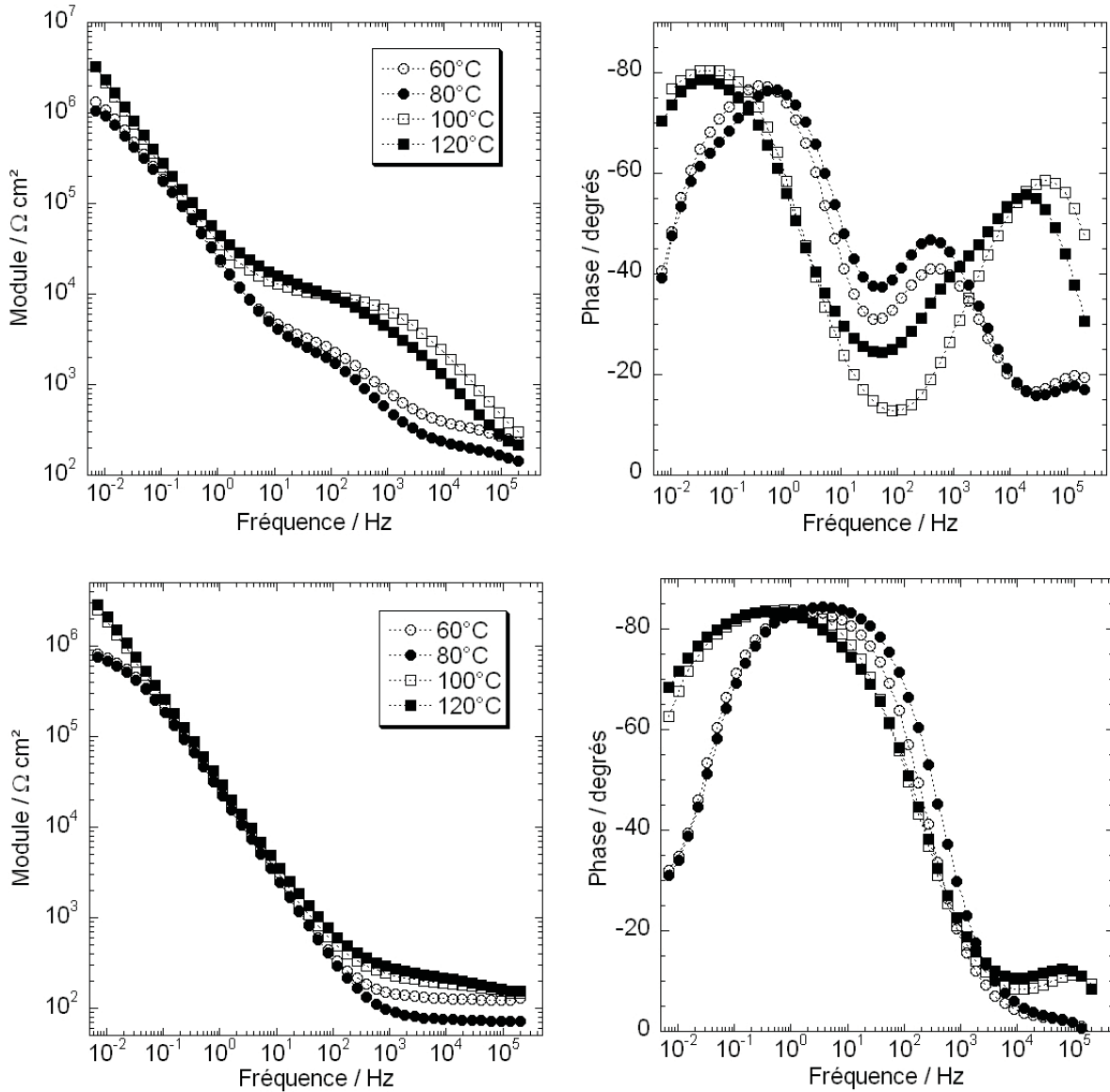


FIGURE 3.4 – Diagrammes d'impédance obtenus après 2 h (haut) et 48 h (bas) d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M pour quatre températures de séchage : 60 °C (14 μm), 80 °C (13 μm), 100 °C (14 μm) et 120 °C (14 μm). Système étudié : PAA(excès)/GLYMO/TEOS/Ethanol

températures proches de la température ambiante. Lorsque les mesures de SIE ont été réalisées, les échantillons étaient dans un état caoutchoutique. Pour le groupe des HT, les T_g sont comprises entre 35 et 37 °C. Contrairement aux échantillons précédents, ceux-ci se trouvaient dans un état vitreux, et donc plus dense [98]. Les mesures de T_g obtenues ici pour les groupes HT et BT peuvent expliquer la différence de propriétés barrière observée en début d'immersion. La différence microstructurale que

3.2. Influence des paramètres expérimentaux et de formulation sur les propriétés anticorrosion du revêtement

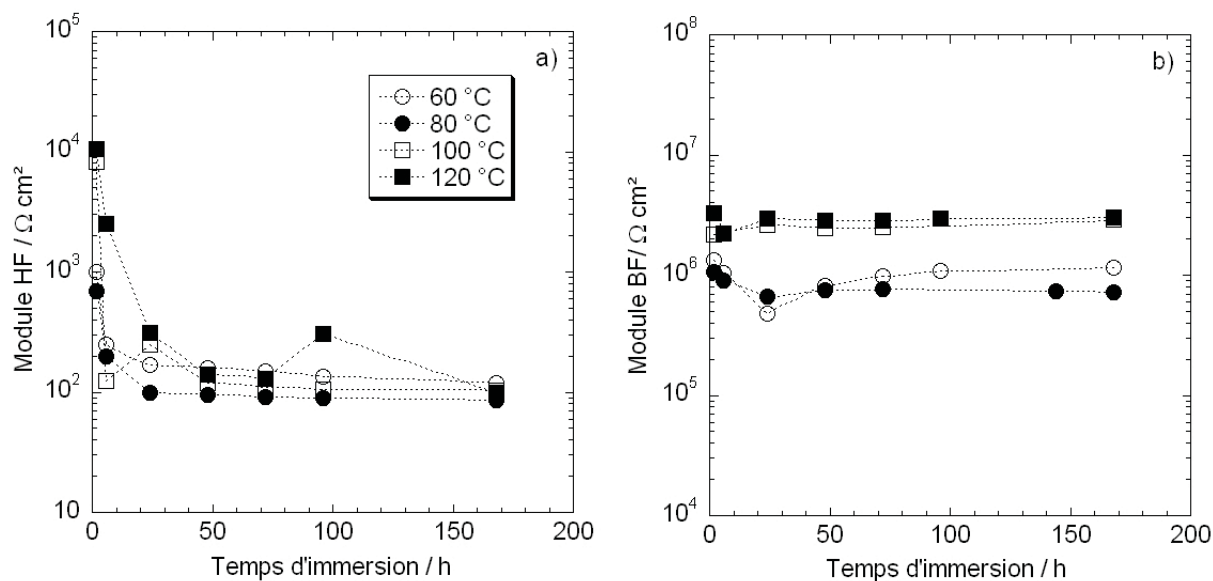


FIGURE 3.5 – Evolution des modules à haute fréquence (a) et à basse fréquence (b) obtenus au cours du temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M pour quatre températures de séchage : 60 °C, 80 °C, 100 °C et 120 °C. Système étudié : PAA(excès)/GLYMO/TEOS/Ethanol

Tableau 3.1 – Mesures de température de transition vitreuse par ATD pour les revêtements hybrides séchés à 60, 80, 100 et 120 °C. Système étudié : PAA(excès)/GLYMO/TEOS/Ethanol

Température de séchage (°C)	Température de transition vitreuse (°C)
60	17 ± 1
80	20 ± 1
100	35 ± 1
120	37 ± 1

suggère la T_g semble également avoir un effet sur l'interface substrat/revêtement, caractérisée par le module BF. La température de séchage influencerait également les processus interfaciaux entre le revêtement hybride et l'alliage d'aluminium 2024 et jouerait probablement un rôle sur l'adhésion du revêtement.

Dans cette première partie, à l'aide d'un revêtement possédant de faibles propriétés barrière, il a été montré que l'épaisseur devait être de l'ordre d'une vingtaine de micromètres et qu'une température de séchage d'au moins 100 °C était nécessaire.

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

3.2.2 Influence de la formulation

3.2.2.1 Influence du solvant

L'influence de deux solvants, l'éthanol et le butanol a été étudiée. Les modules d'impédance obtenus à haute fréquence et à basse fréquence pour deux revêtements hybrides différenciés par le solvant, sont présentés sur la figure 3.6. Sur l'évolution des modules HF (figure 3.6a) on observe peu de

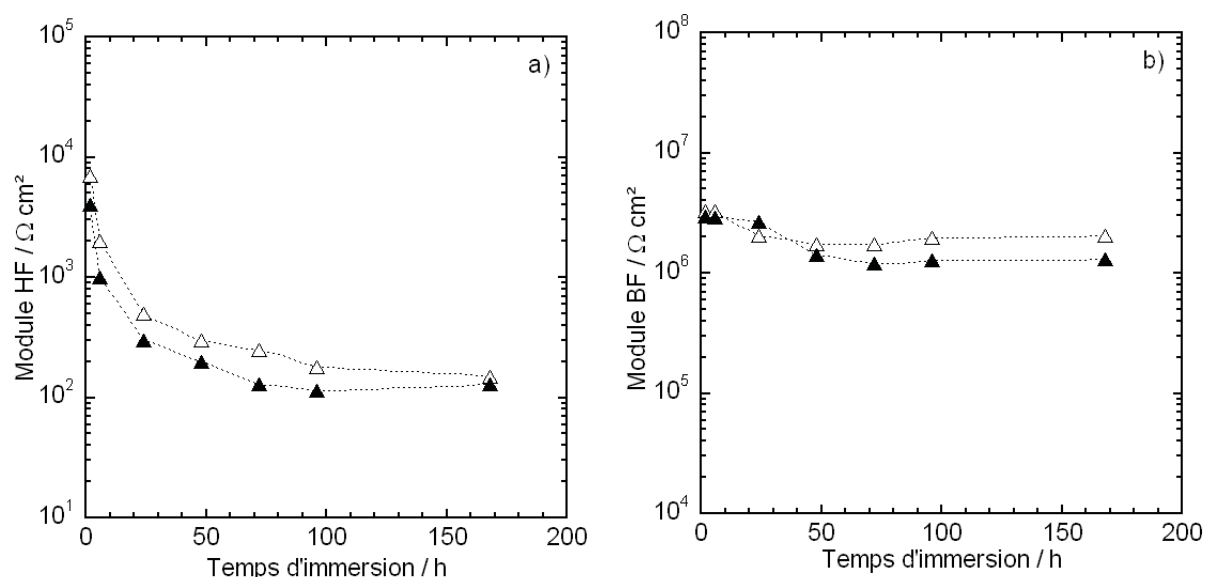


FIGURE 3.6 – Evolution des modules à haute fréquence (a) et à basse fréquence (b) obtenus au cours du temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M pour le revêtement PAA(excès)/GLYEO/TEOS avec pour solvant l'éthanol (Δ - 15 μm) ou le butanol (\blacktriangle - 16 μm)

différences entre les deux revêtements. Dans les deux cas les propriétés barrière diminuent rapidement. Les modules BF (figure 3.6b) suivent la même évolution, caractérisée par une diminution jusqu'à 72 h d'immersion, suivie d'une stabilisation jusqu'à la fin de l'immersion. Que ce soit en haute ou en basse fréquence, les modules des deux échantillons ont des valeurs proches pour les deux revêtements. Le changement de solvant dans la formulation n'a donc pas d'influence significative sur les propriétés du revêtement. Il sera donc préférable d'utiliser le butanol pour des raisons de contraintes industrielles.

3.2.2.2 Influence de l'hydrolyse de l'époxy silane

Le ratio entre la partie hydrolysée et la partie condensée dans le revêtement est susceptible d'influencer les propriétés barrière du revêtement. Il est possible de contrôler ce ratio, en ajoutant une

3.2. Influence des paramètres expérimentaux et de formulation sur les propriétés anticorrosion du revêtement

étape d'hydrolyse de la partie silane du GLYEO. La figure 3.7 présente l'évolution des modules HF et BF obtenus sur des revêtements avec GLYEO non hydrolysé, hydrolysé 1 h ou 24 h avec de l'acide chlorhydrique, et enfin hydrolysé 24 h avec de l'acide acétique. Sur la figure 3.7a, on observe que

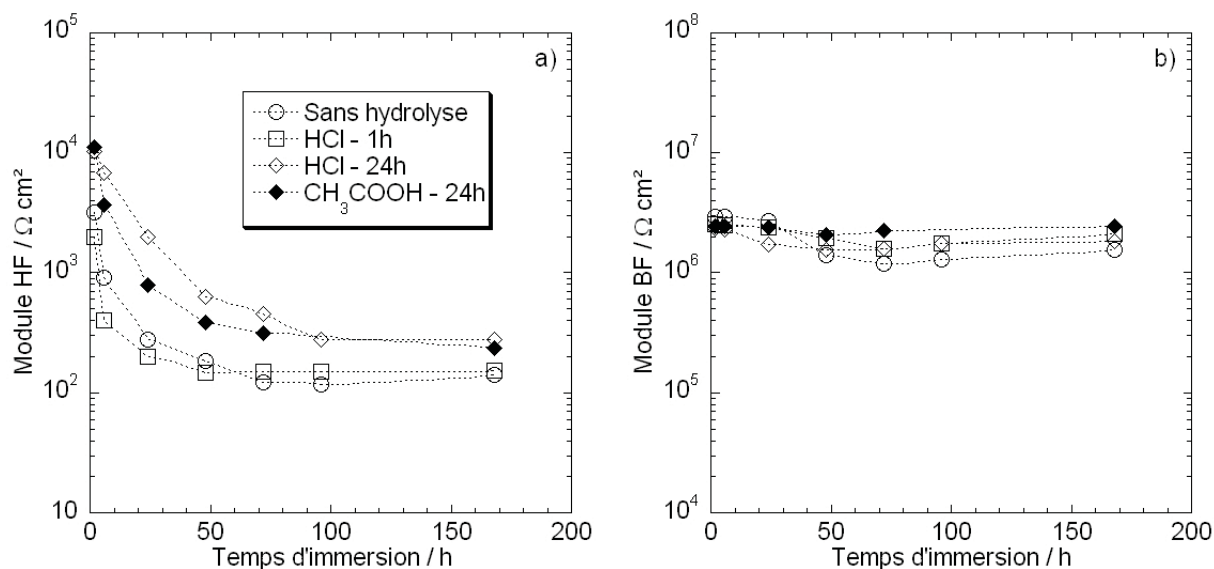


FIGURE 3.7 – Evolution des modules d'impédance à haute fréquence (a) et à basse fréquence (b) obtenus au cours du temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M pour le revêtement PAA(excès)/TEOS/Butanol avec GLYEO (16 μm), GLYEO hydrolysé 1 h (17 μm) puis 24 h avec HCl (16 μm), et 24 h avec CH_3COOH (16 μm). Ce dernier échantillon correspond au vernis A (cf. section 2.1.3).

l'effet barrière augmente avec l'hydrolyse du GLYEO, et avec le temps d'hydrolyse. La nature de l'agent d'hydrolyse (HCl ou CH_3COOH) n'a pas d'effet significatif sur le module HF. On observe que le module BF du revêtement non hydrolysé est proche des autres systèmes (compris entre 10^6 contre $2 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$). Sur les différents échantillons testés dans la solution de Na_2SO_4 , aucune forme de corrosion visible à l'œil nu n'a été observée. Ces essais permettent de retenir l'acide acétique comme agent d'hydrolyse, avec une durée d'hydrolyse de 24 h. Ces paramètres seront retenus pour la suite de l'étude.

L'hydrolyse du GLYEO a permis d'obtenir un **verniss** (revêtement non pigmenté) relativement **poreux** (PAA(excès)/TEOS/Butanol/GLYEO hydrolysé 24 h avec CH_3COOH). Ce vernis, dont les propriétés barrière sont perdues rapidement, sera utilisé pour l'étude des revêtements pigmentés.

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

3.2.2.3 Ratio amine/organosilane

Le ratio entre la partie amine et la partie organosilane est un paramètre important dans la formulation du revêtement. Aufray [91] a montré que la T_g d'un polymère contenant une partie amine et une partie époxyde changeait en fonction de la teneur des deux constituants. Dans cette partie, la formulation précédente avec un **excès d'amine** (verniss A) a été modifiée afin d'étudier l'influence du ratio amine/organosilane sur les propriétés du revêtement. Un deuxième système a été préparé avec un rapport de 1 (verniss S) et un troisième avec un **excès d'organosilane** (verniss O) (tableau 2.3). Les diagrammes d'impédance obtenus pour ces trois systèmes après 6 h d'immersion sont présentés sur la figure 3.8. On constate des différences marquées entre les trois diagrammes. Le plateau HF a une valeur différente selon le ratio ($10^6 \Omega \text{ cm}^2$ pour le verniss O, $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ pour le verniss S, et $3.10^3 \Omega \text{ cm}^2$ pour le verniss A). Un excès d'organosilane permet donc d'augmenter considérablement les propriétés barrière du revêtement. Les évolutions des modules d'impédance à haute fréquence et à basse fréquence sont présentées sur la figure 3.9. Jusqu'à la fin de l'immersion (168 h), le module HF pour le verniss O est élevé et reste constant ($5 \text{ à } 8.10^5 \Omega \text{ cm}^2$). Le module HF pour le verniss S est plus

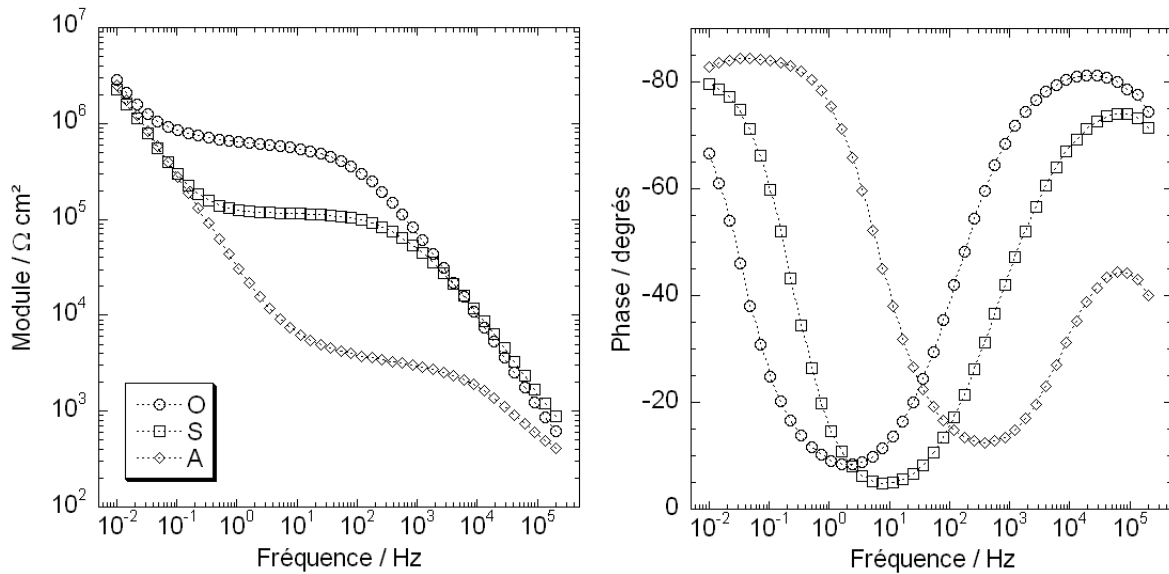


FIGURE 3.8 – Diagrammes d'impédance obtenus après 6 h d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M pour les trois revêtements PAA/GLYEO/TEOS/Butanol/Acide acétique avec des ratios amine/organosilane différents - verniss O (excès de GLYEO - $15 \mu\text{m}$), verniss S (Stoechiométrie - $20 \mu\text{m}$), et verniss A (Excès de PAA - $20 \mu\text{m}$)

3.2. Influence des paramètres expérimentaux et de formulation sur les propriétés anticorrosion du revêtement

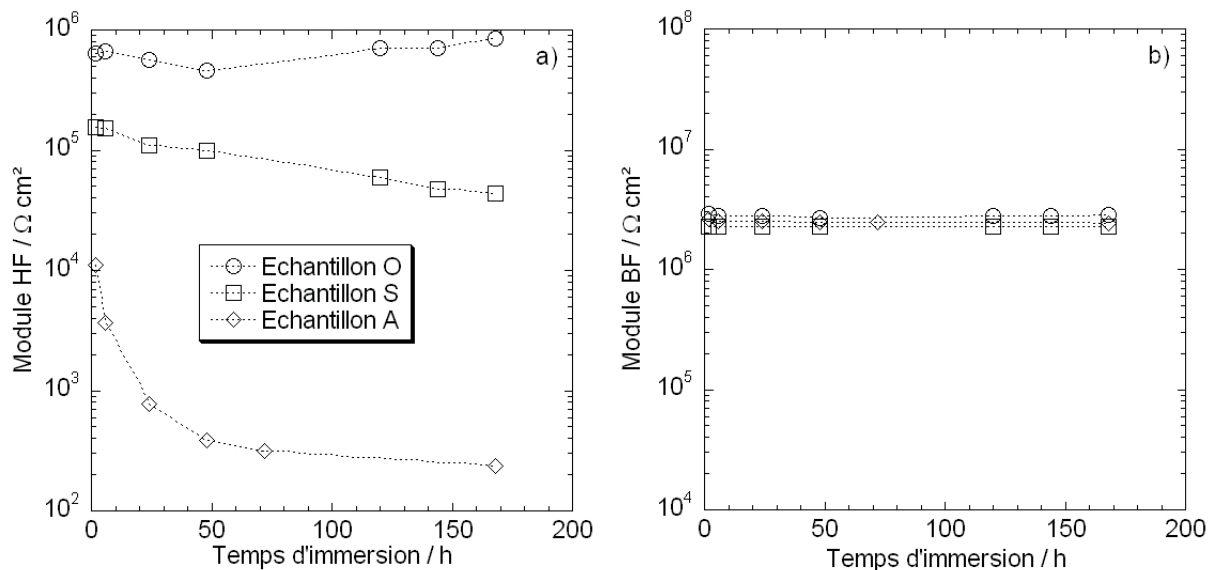


FIGURE 3.9 – Evolution des modules d'impédance à haute fréquence (a) et à basse fréquence (b) obtenus au cours du temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M pour trois revêtements PAA/GLYEO/TEOS/Butanol/Acide acétique de ratio amine/organosilane différents - vernis O (excès de GLYEO), vernis S (Stoechiométrie), et vernis A (Excès de PAA)

faible que celui du vernis O et diminue progressivement au cours du temps, jusqu'à $5 \cdot 10^4 \Omega \text{ cm}^2$. Celui du vernis A, déjà discuté, diminue rapidement, atteignant $200 \Omega \text{ cm}^2$. L'observation des modules HF pour les trois vernis montre clairement des différences entre les propriétés barrière des trois systèmes. Les valeurs des modules BF des trois revêtements sont quasiment identiques, oscillant entre $2 \cdot 10^6$ et $3 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ pour tous les temps d'immersion : le ratio amine/organosilane n'a pas d'influence sur les propriétés de l'interface substrat/revêtement.

Les trois revêtements ont une microstructure différente, qui peut également être caractérisée par la mesure de la T_g . Les évolutions de celle-ci et du module HF relevé après 24 h d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M, en fonction de la valeur du ratio amine/organosilane, sont présentées sur la figure 3.10. On observe que le vernis A (rapport 2) a une T_g d'environ 20°C , soit l'ordre de grandeur de la température ambiante. Lors de la mesure, le vernis était donc dans un état caoutchoutique, ce qui a tendance à le rendre plus poreux, en accord avec les résultats obtenus en impédance (perte rapide de l'effet barrière) [98]. Dans le cas des vernis S (rapport 1) et O (rapport 0,5), la T_g est comprise entre 36 et 40°C , donc les vernis étaient dans un état vitreux lors des mesures d'impédance. Ce résultat est en accord avec les mesures des modules HF qui sont élevées, entre 10^5 et $10^6 \Omega \text{ cm}^2$. Les mesures de

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

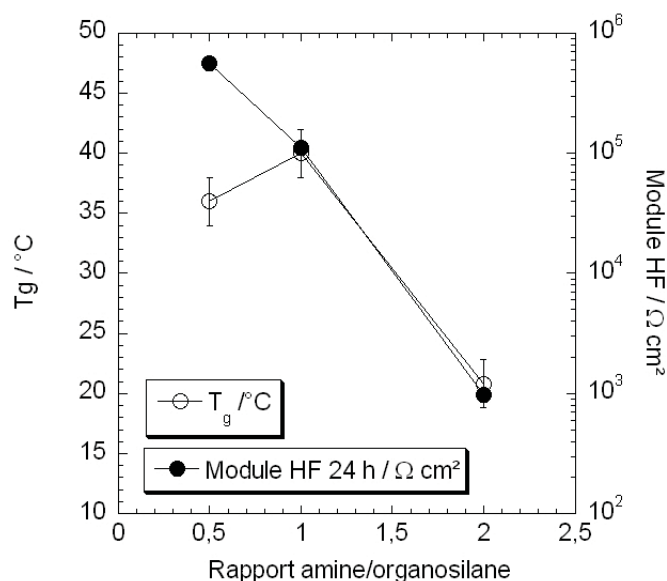


FIGURE 3.10 – Evolutions de la température de transition vitreuse et du module d'impédance à haute fréquence obtenu après 24 h d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M en fonction du rapport amine/organosilane

T_g reflètent une différence microstructurale entre les vernis. Celle-ci pourrait expliquer les différences de propriétés barrière révélées par le module HF.

Jusqu'à ce stade du travail, les revêtements ont été étudiés dans la solution de Na_2SO_4 . Cet électrolyte convient à l'étude de systèmes peu résistifs, car il permet de visualiser les phénomènes interfaciaux au cours du temps, sans générer de corrosion rapidement. Cependant, il est habituel de caractériser les revêtements anticorrosion dans des conditions plus agressives, en présence d'ions chlorures. Les diagrammes d'impédance obtenus au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl sont présentés sur la figure 3.11 pour le vernis O (excès de GLYEO). Lorsque ce revêtement a été testé dans l'électrolyte Na_2SO_4 0,5 M, ses propriétés barrière étaient élevées et constantes au cours du temps. On observe sur les diagrammes de la figure 3.11 que lorsque ce revêtement est étudié dans une solution de NaCl , les propriétés barrière diminuent rapidement au cours du temps d'immersion. Le module à basse fréquence diminue également au cours de l'immersion et la phase se modifie à partir de 168 h d'immersion. Afin de comparer le comportement du vernis O dans les deux électrolytes, l'évolution des modules obtenus en haute fréquence et en basse fréquence dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M et dans la solution de NaCl 0,5 M est reportée sur la figure 3.12. Comme déjà mentionné,

3.2. Influence des paramètres expérimentaux et de formulation sur les propriétés anticorrosion du revêtement

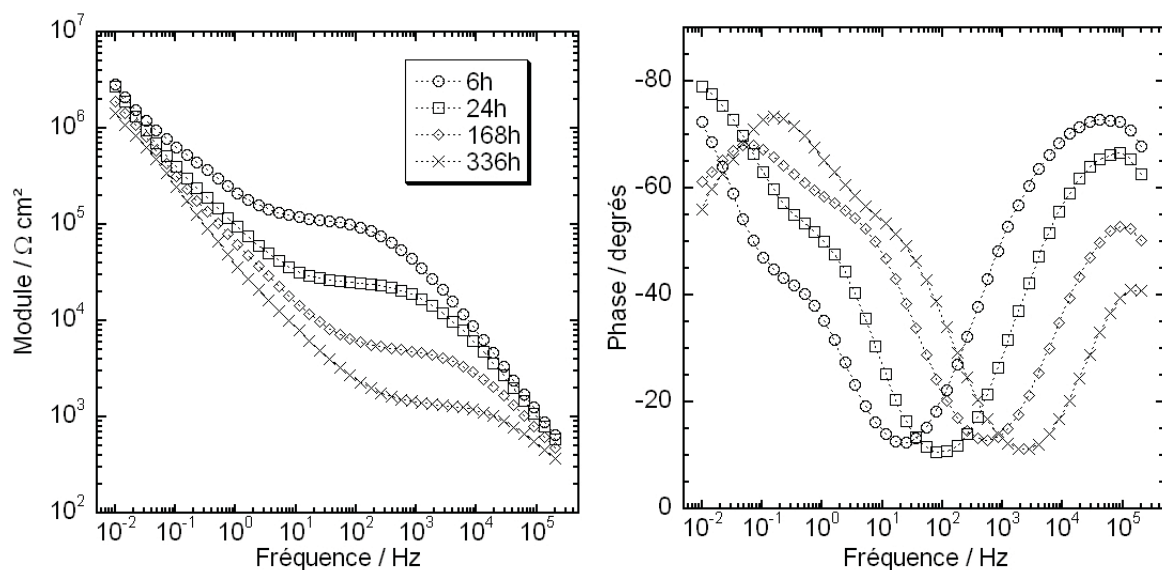


FIGURE 3.11 – Diagrammes d'impédance obtenus au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M sur un revêtement PAA/GLYEO(excès)/TEOS/Butanol/CH₃COOH. Epaisseur : 10 μ m.

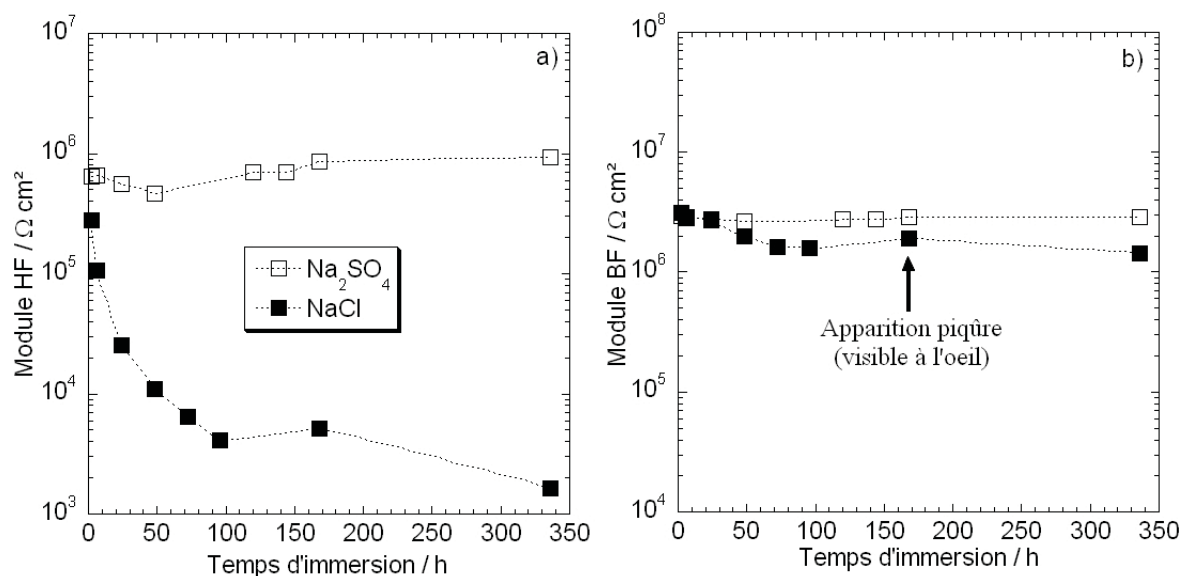


FIGURE 3.12 – Evolution du module à haute fréquence (a) et du module à basse fréquence (b) obtenus pour le vernis O au cours du temps d'immersion dans la solution de Na₂SO₄ 0,5 M (15 μ m) et dans la solution de NaCl 0,5 M (10 μ m)

le module HF obtenu en milieu sulfate est constant au cours du temps d'immersion. En milieu chlorure, il diminue rapidement au cours des 100 premières heures, puis tend à se stabiliser. Ce résultat, indépendant de l'épaisseur du revêtement, peut être lié à la nature des ions. Les ions Cl⁻ sont cha-

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

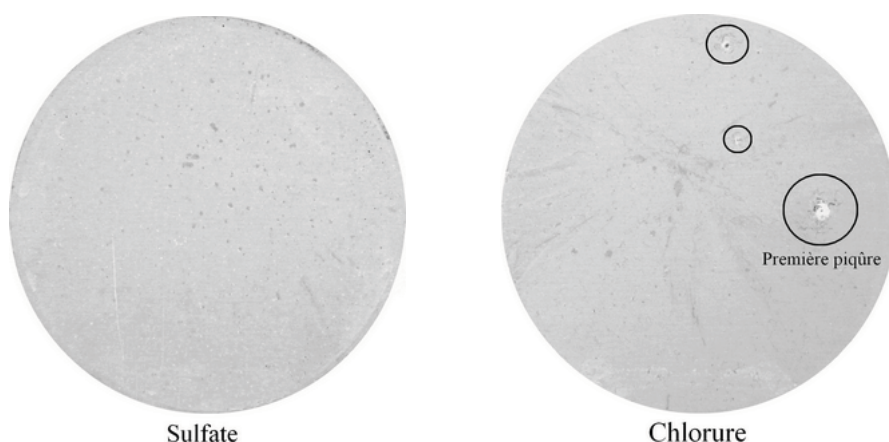


FIGURE 3.13 – Clichés obtenus après 336 h d’immersion dans les solutions de Na_2SO_2 0,5 M et NaCl 0,5 M pour des revêtements O.

trope et les ions SO_4^{2-} sont cosmotrope, d’après la séquence lysotropique de Hofmeister, qui reflète leur capacité à attirer autour d’eux les molécules d’eau [99]. Les ions Cl^- (chaotrope) ont une résistance à la deshydratation plus faible que les ions SO_4^{2-} (cosmotrope), qui préserve leur état d’hydratation. De plus les ions Cl^- sont les plus petits parmi les anions chaotropes, qui sont susceptibles de perdre leur coquille hydratée. Ceci explique que les ions Cl^- sont agressifs du point de vue de la corrosion. Si l’on prend en compte ces considérations pour analyser les résultats reportés dans cette étude, on peut estimer que les anions Cl^- ont une plus grande capacité à pénétrer dans le revêtement que SO_4^{2-} , car ils sont plus petits et donc plus mobiles. De plus, la prise en eau est favorisée dans la solution de NaCl parce que les molécules ne sont pas utilisées pour le processus d’hydratation de Cl^- . Au contraire, dans la solution de Na_2SO_4 , la pénétration des anions SO_4^{2-} et des molécules d’eau seront limitées.

Les valeurs des modules BF sont comprises entre 10^6 et $3.10^6 \Omega \text{ cm}^2$ au cours du temps d’immersion dans les deux électrolytes. On observe une légère diminution du module BF dans la solution de NaCl à partir de 48 h d’immersion. Une piqûre de petite taille (0,05 mm) est apparue à la surface de l’échantillon à partir de 168 h d’immersion. Cette piqûre est visible sur le cliché de l’échantillon (Figure 3.13), entourée dans la partie droite du cercle délimitant la zone d’immersion. L’initiation de cette piqûre peut être à l’origine de la diminution du module BF. Deux autres piqûres sont apparues après 240 h d’immersion. Au contraire, lors des essais dans la solution de Na_2SO_4 , aucune dégradation n’a été observée.

3.2. Influence des paramètres expérimentaux et de formulation sur les propriétés anticorrosion du revêtement

3.2.2.4 Addition d'un époxyde trifonctionnel

Un époxyde trifonctionnel a ensuite été ajouté dans la formulation (vernis E), afin d'augmenter les propriétés barrière du revêtement (cf. section 2.1.3). Les diagrammes d'impédance obtenus pour ce revêtement dans les deux électrolytes sont donnés sur la figure 3.14. Dans la solution de Na_2SO_4 , le module d'impédance à moyenne fréquence, caractérisé par un plateau, augmente dans les premiers temps d'immersion, puis se stabilise après 24 h, pour garder une valeur constante d'environ $3 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$. La valeur du module relevée sur le plateau est importante, caractéristique d'un vernis ayant de bonnes propriétés barrière. L'augmentation du module observée dans les premiers temps d'immersion peut être attribuée à une réticulation supplémentaire du revêtement lors de la pénétration de l'électrolyte. Le Pen et coll. [100] ont observé ce comportement sur des revêtements hydrodiluables. Ces auteurs ont expliqué que la réticulation n'était pas complète et que le revêtement n'avait pas atteint sa structure finale lors de l'immersion. La partie basse fréquence est mal définie (masquée par le plateau moyenne fréquence) et le module d'impédance augmente lorsque les fréquences diminuent.

En milieu chlorure (figure 3.14b), on observe une évolution plus importante que dans le milieu sulfate. Le plateau obtenu en moyenne fréquence diminue au cours du temps. La réticulation additionnelle n'est pas visible car elle est masquée par une dégradation des propriétés barrière au cours du temps d'immersion.

L'évolution des modules HF et BF obtenus pour différents temps d'immersion est présentée sur la figure 3.15. Les résultats sont donnés pour deux échantillons et confirment la bonne reproductibilité des mesures. En milieu sulfate, le plateau HF reste constant à la valeur de $3 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$ à partir de 48 h d'immersion. En milieu chlorure, le module diminue, pour atteindre $4 \cdot 10^4$ à $7 \cdot 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ après 336 h d'immersion. En ce qui concerne les valeurs du module BF dans la solution de Na_2SO_4 , elles sont proches des valeurs du module HF (Figure 3.15b). La dernière fréquence mesurée (3 mHz) ne permet pas de caractériser spécifiquement l'interface entre l'alliage d'aluminium 2024 et le revêtement. En revanche, dans le cas de la solution de NaCl, l'interface substrat/revêtement se différencie ici de la partie propriétés barrière. On constate que les modules BF sont constants au cours du temps d'immersion.

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

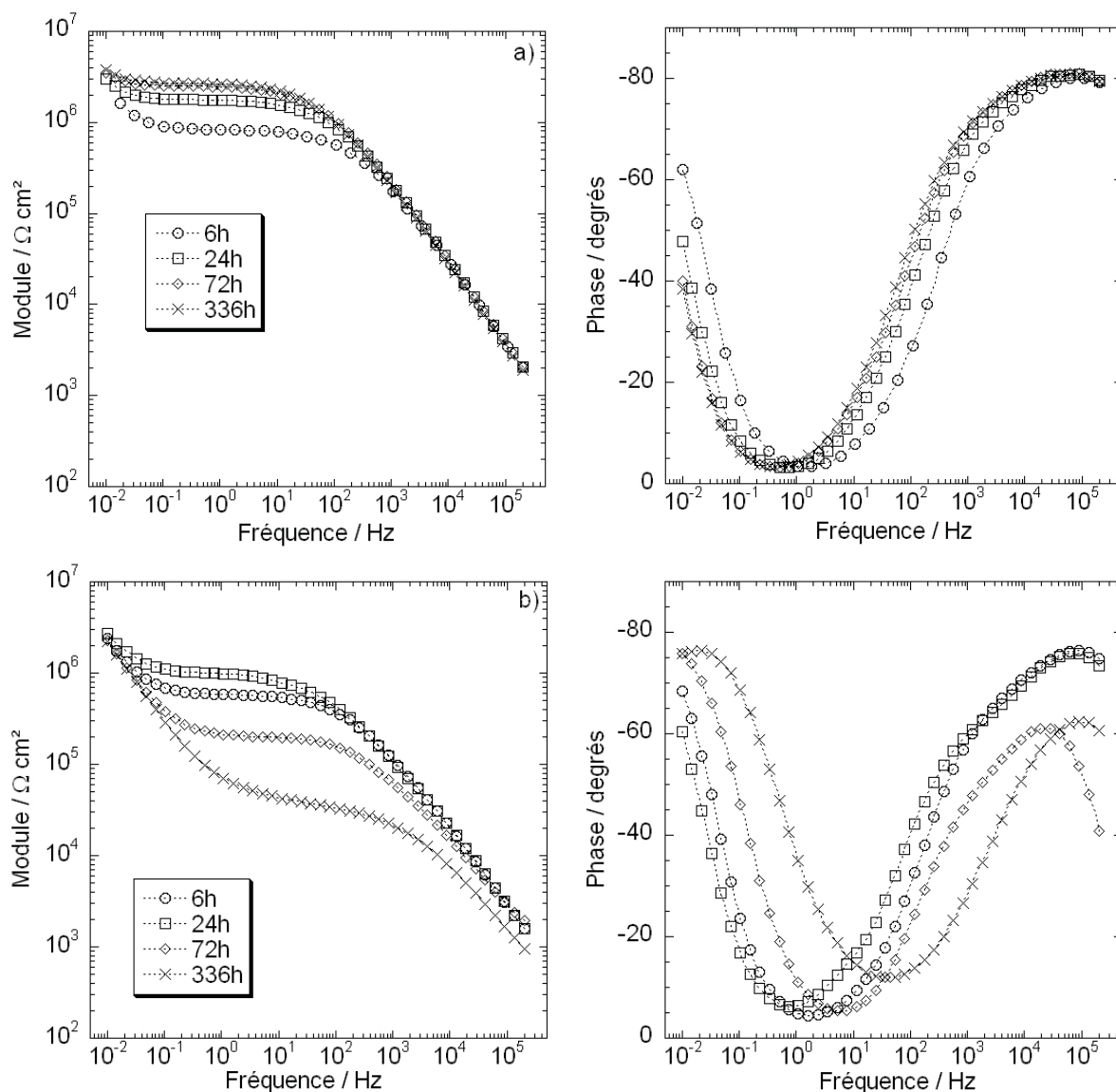


FIGURE 3.14 – Diagrammes d'impédance obtenus au cours du temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M (haut - 20 μm) et de NaCl 0,5 M (bas - 18 μm) pour le revêtement E (Epoxyde/PAA/GLYEO/TEOS/Butanol/ CH_3COOH)

Un tel comportement est révélateur d'une protection anticorrosion efficace, tout du moins tant que le revêtement n'est pas blessé.

Les clichés des éprouvettes étudiées dans les deux électrolytes (Figure 3.16) montrent qu'en milieu sulfate aucune forme de corrosion n'est apparue après 336 h d'immersion. Par contre, dans la solution

3.2. Influence des paramètres expérimentaux et de formulation sur les propriétés anticorrosion du revêtement

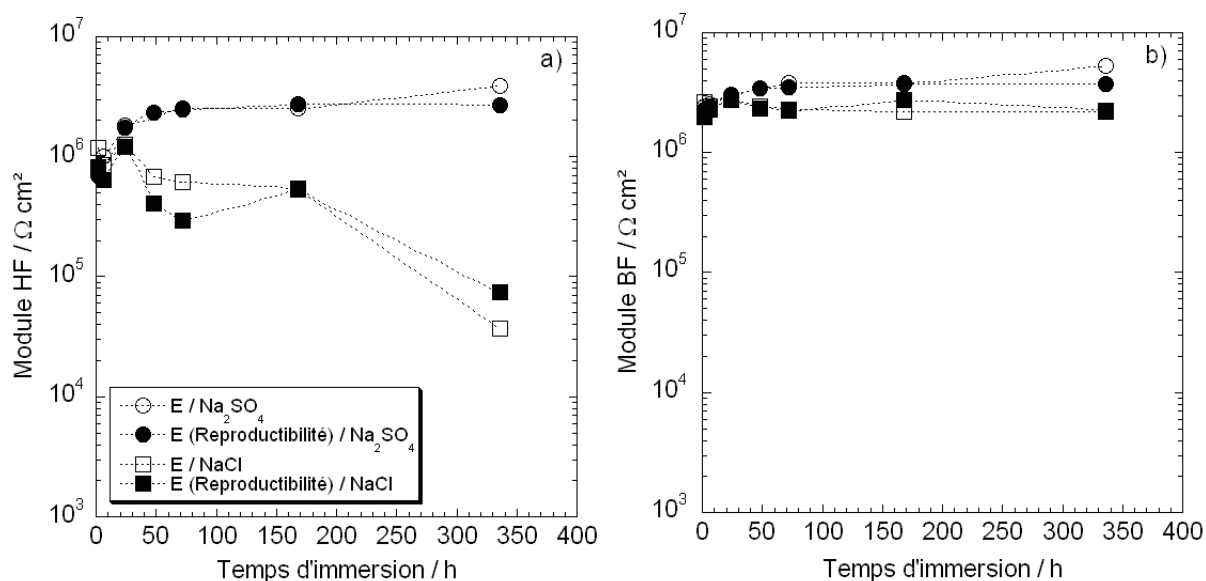


FIGURE 3.15 – Evolution des modules d'impédance à haute fréquence (a) et à basse fréquence (b) au cours du temps d'immersion dans les solutions de Na₂SO₄ 0,5 M et de NaCl 0,5 M pour le vernis E (Epoxyde/PAA/GLYEO/TEOS/Butanol/CH₃COOH)

de NaCl, une piqûre est apparue après 246 h d'immersion. Celle-ci s'est développée pour atteindre quelques millimètres de diamètre après 336 h (figure 3.16). Paradoxalement, l'apparition de la piqûre n'a pas conduit à une modification de la phase en basse fréquence (Figure 3.14b).

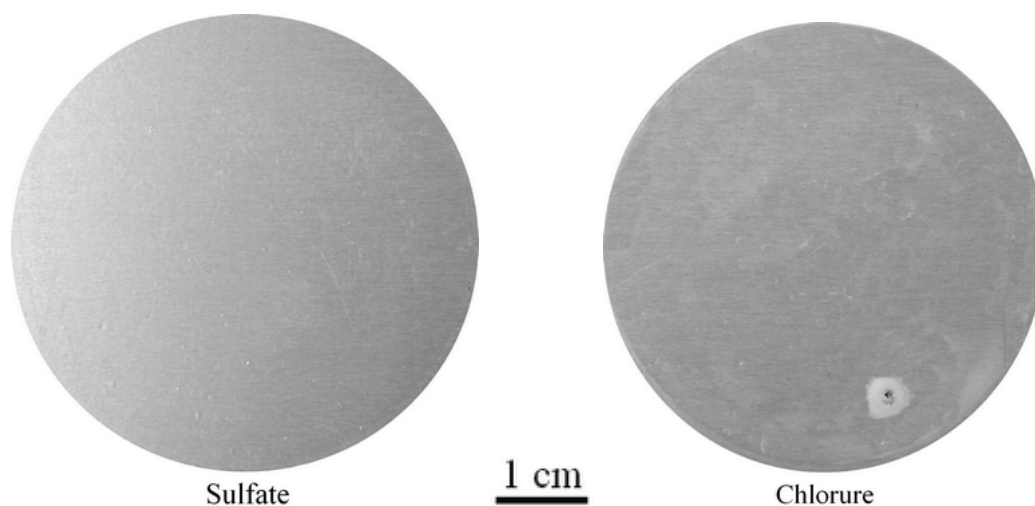


FIGURE 3.16 – Clichés du revêtement Epoxyde/PAA/GLYEO/TEOS/Butanol/CH₃COOH) obtenus après 336 h d'immersion dans les solutions de Na₂SO₄ 0,5 M et NaCl 0,5 M

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

3.2.3 Conclusions

Dans cette première partie, l'influence de deux paramètres expérimentaux (épaisseur et température de séchage) sur les propriétés d'un revêtement a été étudiée. Il a été montré que pour ce revêtement une épaisseur minimale de l'ordre de 20 μm est nécessaire, avec une température de séchage d'au moins 100 °C pour obtenir de bonnes propriétés barrière. Ensuite, l'hydrolyse de l'organosilane (GLYEO), d'abord par HCl puis par CH_3COOH (pendant 24 h), a permis d'améliorer les propriétés barrière du revêtement. Lorsque le ratio amine/organosilane a été modifié, il a été montré qu'un excès d'organosilane permettait d'augmenter significativement les propriétés barrière (verniss O : PAA/GLYEO(excès)/TEOS/Butanol/ CH_3COOH). Finalement le **verniss** le plus **dense** (E) a été obtenu en ajoutant un époxyde trifonctionnel dans la formulation (Epoxyde/PAA/GLYEO/TEOS/Butanol/ CH_3COOH). Ces deux derniers revêtements possèdent des propriétés barrière élevées et ont pu être étudiés dans un électrolyte plus agressif, NaCl.

3.3 Analyse des données d'impédance

L'étude de l'influence de la formulation sur les performances anticorrosion des revêtements hybrides a permis de révéler deux revêtements en particulier : il s'agit du verniss contenant un excès d'organosilane (verniss O) et de celui contenant un époxyde trifonctionnel additionnel (verniss E). Jusqu'à présent, notre démarche d'analyse des données d'impédance s'est basée sur l'interprétation des modules HF et BF, dans les deux électrolytes (Na_2SO_4 0,5 M et NaCl 0,5 M). L'immersion de ces verniss dans la solution agressive (NaCl 0,5 M) a montré que ces revêtements avaient une résistance à la corrosion importante. Dans cette partie, nous nous proposons d'utiliser le modèle de loi de puissance (cf. section 1.4.1.2) pour tenter d'aller plus loin dans l'analyse des données d'impédance. Cette analyse va permettre d'obtenir des profils de résistivité dans l'épaisseur des verniss, et d'observer leur évolution au cours du temps d'immersion dans les deux électrolytes.

Les analyses des données d'impédance ont été obtenues à l'aide d'un logiciel non-commercial développé au LISE (CNRS) à Paris, qui permet de comparer les diagrammes expérimentaux avec ceux calculés à l'aide du modèle de loi de puissance.

3.3. Analyse des données d'impédance

3.3.1 Modèle de loi de puissance

Il existe plusieurs façons de représenter les données d'impédance. Dans ce travail, la représentation de Bode a été utilisée (cf. figure 3.14), mais il est également possible de représenter la partie imaginaire de l'impédance en fonction de la fréquence, en coordonnées logarithmiques (figure 3.17). Un des avantages de cette représentation est qu'il est possible d'observer le comportement CPE du vernis [67]. La pente $d\log(-Z'')/d\log(f)$ observée dans la partie haute fréquence correspond au paramètre α d'un CPE. Sur la figure 3.14 on observe un comportement quasiment capacitif pour le vernis E dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M. La figure 3.17a montre que la pente est proche de -0,9 dans les parties haute (α_f pour le film) et basse fréquences (α_{ox} pour la couche d'oxyde), et non pas - 1, valeur qui aurait été obtenue pour une capacité pure. On observe que le paramètre α_f évolue peu avec le temps d'immersion.

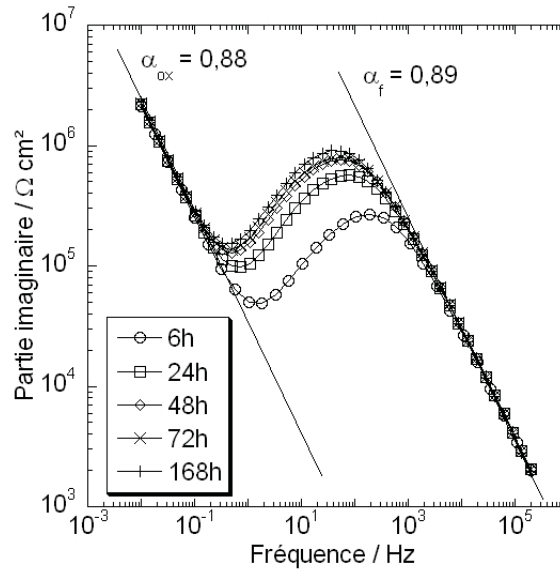


FIGURE 3.17 – Partie imaginaire en fonction de la fréquence au cours du temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 0,5 M pour le vernis E (Epoxyde/PAA/GLYEO/TEOS/Butanol/ CH_3COOH)

La représentation de la partie imaginaire en fonction de la fréquence montre plus clairement que la représentation de Bode (figure 3.14) le comportement CPE dans la partie basse fréquence, et montre également que les paramètres correspondants sont indépendants du temps d'immersion. Pour toutes les expériences réalisées dans cette étude, la partie basse fréquence des diagrammes reste inchangée pendant l'immersion, dans les deux électrolytes. On peut donc supposer que la couche d'oxyde n'a pas

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

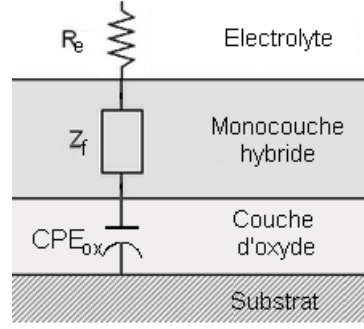


FIGURE 3.18 – Représentation schématique du système AA2024/revêtement/électrolyte et circuit électrique équivalent. R_e est la résistance d'électrolyte. L'impédance de film Z_f est donnée par l'équation 1.11. CPE_{ox} représente la couche d'oxyde à l'interface métal/revêtement (avec les paramètres α_{ox} et Q_{ox})

été endommagée.

En tenant compte du modèle de loi de puissance, on peut alors établir un circuit équivalent, qui correspond à l'interface alliage d'aluminium 2024/revêtement/électrolyte. Il consiste en une combinaison de trois composants (Figure 3.18) : (i) la résistance d'électrolyte, (ii) l'impédance du revêtement (Z_f), décrite par le modèle de Hirschorn et coll. [72] [71] (cf. section 1.4.1.2), et (iii) un CPE correspondant à la couche d'oxyde.

Lors de la synthèse bibliographique, il a été montré que de nombreux circuits électriques équivalents étaient utilisés. Ces circuits contiennent notamment des CPE, qui sont d'une grande aide pour l'ajustement des données expérimentales. Nous allons maintenant montrer que le modèle de loi de puissance peut être approximé par un modèle contenant des composants classiques, soit une résistance, une capacité et un CPE.

Hirshorn et coll. [72] ont montré que pour des fréquences plus grandes que f_δ , l'équation 1.11 est équivalente à l'impédance d'une capacité pure C

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\delta} \quad (3.1)$$

L'expression 1.11 peut alors être approximée par l'impédance qui correspond à la capacité C quand la fréquence tend vers l'infini :

$$Z_{fHF}(\omega) = \frac{Z_{f\rho_\delta}(\omega)}{1 + jZ_{f\rho_\delta}(\omega)C\omega} \quad (3.2)$$

3.3. Analyse des données d'impédance

Avec $Z_{f\rho_\delta}(\omega)$ défini par l'équation 1.13. L'expression 1.13 peut alors être approximée par une résistance en parallèle avec un CPE :

$$Z = \frac{R}{1 + RQ(j\omega)^\alpha} \quad (3.3)$$

avec

$$R = g\delta\rho_\delta^{1-\alpha}\rho_0^\alpha \quad (3.4)$$

et α et Q définis par les expressions 1.18 et 1.19. Donc l'équation 1.11 peut être approximée par la combinaison d'une capacité, d'une résistance et d'un CPE, que nous appellerons le circuit C-R-CPE, qui rappelle le circuit électrique équivalent proposé par Strunz et coll. [101] (figure 3.19) et est proche des circuits électriques équivalents proposés par plusieurs auteurs pour des matériaux diélectriques dont les capacités géométriques des diélectriques apparaissent en parallèle d'autres éléments [102] [103].

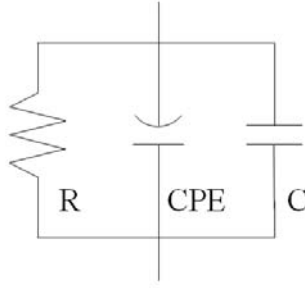


FIGURE 3.19 – Représentation schématique du circuit électrique équivalent C-R-CPE.

A ce point du développement du modèle, nous disposons de trois expressions qui peuvent permettre de modéliser les données expérimentales. La première est l'intégrale 1.11, qui est issue de la loi de puissance (eq. 1.10). La deuxième est l'expression analytique (eq. 3.2), et la troisième est le circuit C-R-CPE qui est une approximation de l'équation 3.2.

Sur la figure 3.20, le modèle de loi de puissance correspondant à l'intégrale (eq. 1.11) est comparé, sur un exemple théorique, avec la formule analytique approchée (eq. 3.2) et avec le circuit C-R-CPE. Les valeurs des paramètres utilisés pour calculer les impédances ont été choisies pour être

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

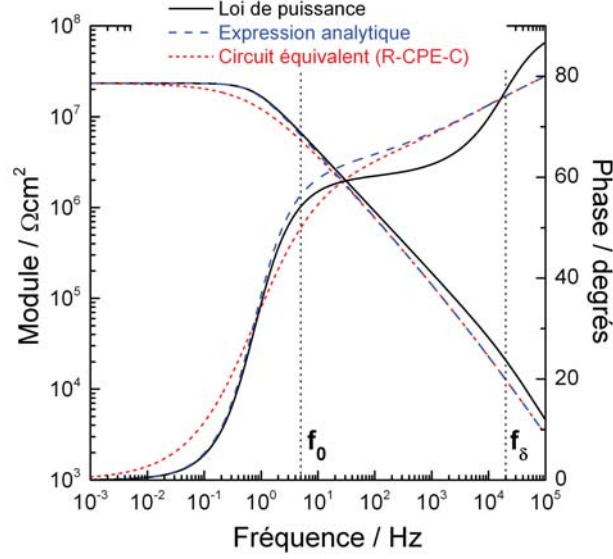


FIGURE 3.20 – Représentation de l'impédance en fonction des différentes expressions du modèle de loi de puissance avec les paramètres suivants : $\epsilon = 8$, $\delta = 20 \mu\text{m}$, $\rho_0 = 3.10^{11}$, $\rho_\delta = 10^7$ and $\gamma = 3$

représentatives d'un revêtement [104].

La divergence entre la formule analytique (eq. 3.2) et l'intégrale (eq. 1.11) apparaît dans la partie haute fréquence, et un bon accord existe dans la partie basse fréquence. Le comportement à haute fréquence du circuit équivalent est comparable à celui de la formule analytique (eq. 3.2) et une divergence additionnelle existe dans la partie basse fréquence (figure 3.20). Même si l'impédance d'un circuit équivalent (C-R-CPE) permet d'obtenir un ajustement des données expérimentales meilleur que l'impédance du modèle de loi de puissance représenté par l'intégrale 1.11, cette dernière sera utilisée pour obtenir un sens physique.

Des courbes d'ajustement obtenues à l'aide de l'intégrale 1.11 sur le vernis E sont montrées sur la figure 3.21. Malgré quelques divergences dans la partie haute fréquence, l'accord avec les données expérimentales est acceptable.

D'après le circuit donné sur la figure 3.18, les paramètres qui vont être obtenus par ajustement sont les paramètres de CPE de la couche d'oxyde Q_{ox} et α_{ox} , et les paramètres de l'intégrale 1.11, soit ρ_0 , ρ_δ , ϵ et γ . La résistance d'électrolyte et l'épaisseur du revêtement δ (déterminée par MEB) sont connues.

3.3. Analyse des données d'impédance

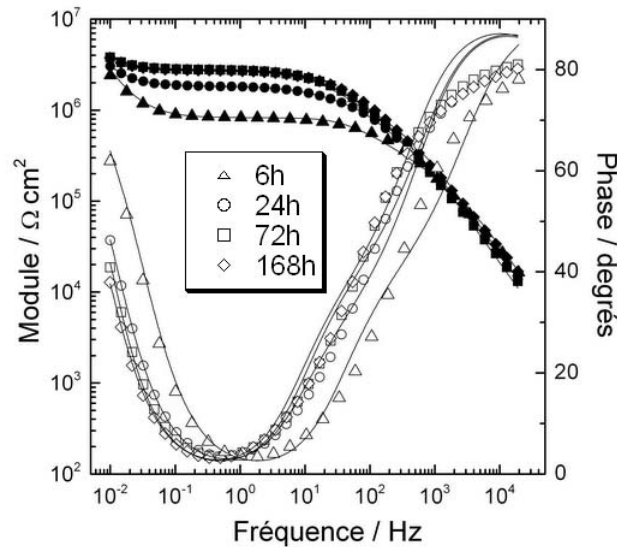


FIGURE 3.21 – Diagrammes d'impédance obtenus pour le vernis E (Epoxyde/PAA/GLYEO/TEOS/Butanol/CH₃COOH) après 6 h, 24 h, 72 h et 168 h d'immersion dans la solution de Na₂SO₄ 0,5 M, et courbes d'ajustement correspondantes obtenues à l'aide de l'intégrale (eq. 1.11).

3.3.2 Comparaison des ajustements obtenus à partir des différentes représentations du modèle de loi de puissance

Dans cette partie, les trois expressions (eq. 1.11, eq. 3.2, et le circuit C-R-CPE) ont été utilisées pour réaliser des ajustements sur les données expérimentales. Pour ces comparaisons, seules les données obtenues dans la solution de Na₂SO₄ 0,5 M seront présentées. Dans les tableaux 3.2, 3.3 et 3.4, les paramètres d'ajustement obtenus avec les différentes expressions sont donnés pour plusieurs temps d'immersion. Les courbes ajustées tracées sur la figure 3.21 correspondent au tableau 3.2.

Les paramètres correspondant à l'expression 1.11 et à la formule analytique approchée (eq. 3.2) sont proches. On remarque que les valeurs de ρ_δ et ρ_0 obtenues avec le circuit C-R-CPE (Tableau 3.4) sont d'un ordre de grandeur respectivement inférieur et supérieur (tableau 3.4). Ceci est dû au fait que l'expression théorique 1.11 et le circuit électrique C-R-CPE ne sont pas identiques, comme on peut le voir sur les courbes théoriques de la figure 3.20.

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

Tableau 3.2 – Paramètres d'ajustement obtenus avec l'expression 1.11 pour le vernis E dans la solution de Na₂SO₄ 0,5 M

Temps d'immersion (h)	6	24	72	168
γ	1,38	1,20	1,38	1,63
ρ_δ (Ω cm)	$4,7.10^7$	$1,4.10^8$	$1,8.10^8$	$1,3.10^8$
ρ_0 (Ω cm)	$5,9.10^9$	$1,5.10^{10}$	$1,5.10^{10}$	$1,2.10^{10}$
Q_{ox} (Ω^{-1} cm ⁻² s ^{α})	$5,9.10^{-6}$	$5,7.10^{-6}$	$5,3.10^{-6}$	$5,6.10^{-6}$
α_{ox}	0,92	0,92	0,95	0,92
ϵ	10	16	17	13

Tableau 3.3 – Paramètres d'ajustement obtenus avec l'expression 3.2 pour le vernis E dans la solution de Na₂SO₄ 0,5 M

Temps d'immersion (h)	6	24	72	168
γ	1,50	1,20	1,30	1,35
ρ_δ (Ω cm)	$4,0.10^7$	$1,3.10^8$	$1,9.10^8$	$1,6.10^8$
ρ_0 (Ω cm)	$4,6.10^9$	$2,0.10^{10}$	$1,6.10^{10}$	$1,8.10^{10}$
Q_{ox} (Ω^{-1} cm ⁻² s ^{α})	$5,9.10^{-6}$	$5,6.10^{-6}$	$5,1.10^{-6}$	$5,4.10^{-6}$
α_{ox}	0,92	0,91	0,93	0,91
ϵ	10	16	16	13

Tableau 3.4 – Paramètres d'ajustement obtenus avec le circuit C-R-CPE pour le vernis E dans la solution de Na₂SO₄ 0,5 M

Temps d'immersion (h)	6	24	72	168
γ	3,30	2,80	3,00	3,10
ρ_δ (Ω cm)	$7,9.10^6$	$6,4.10^7$	$4,1.10^7$	$8,5.10^7$
ρ_0 (Ω cm)	$1,9.10^9$	$2,8.10^9$	$6,0.10^9$	$4,0.10^9$
Q_{ox} (Ω^{-1} cm ⁻² s ^{α})	$6,0.10^{-6}$	$6,0.10^{-6}$	$6,0.10^{-6}$	$5,9.10^{-6}$
α_{ox}	0,94	0,94	0,95	0,95
ϵ	8	10	11	8

Sur la figure 3.22, les données expérimentales obtenues pour le revêtement E dans la solution de NaCl (72 h) sont comparées avec les meilleurs ajustements obtenus avec les différentes expressions présentées pour la représentation du modèle de loi de puissance (eq. 1.11, eq. 3.2, circuit C-R-CPE). Le tableau 3.5, qui indique les paramètres d'ajustement obtenus pour le vernis E dans la solution de NaCl pour les trois expressions, montre que la valeur de ϵ obtenue avec le circuit C-R-CPE est faible et correspond globalement à la permittivité d'un revêtement sec. Ceci indiquerait que la capacité n'a

3.3. Analyse des données d'impédance

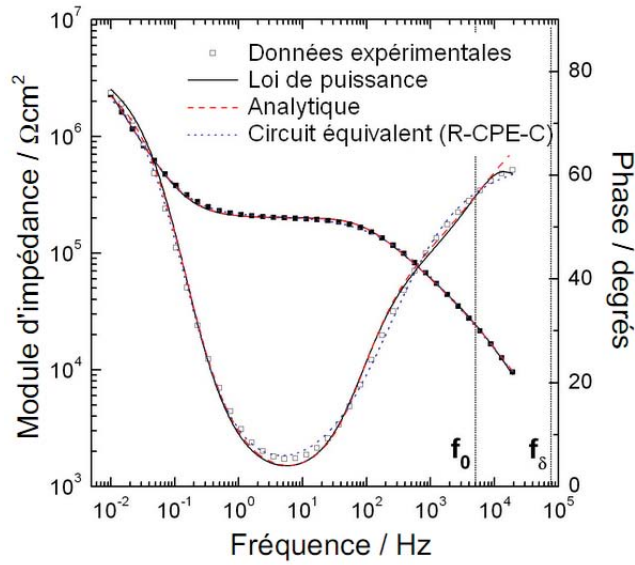


FIGURE 3.22 – Ajustements des données expérimentales obtenues après 72 h d’immersion dans la solution de NaCl 0,5 M pour le vernis E. Les ajustements ont été obtenus avec les trois expressions (eq. 1.11, eq. 3.2, et le circuit C-R-CPE). Les différents paramètres sont reportés dans le tableau 3.5

Tableau 3.5 – Paramètres d’ajustement obtenus pour le vernis E après 72 h d’immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. Chaque colonne correspond à une expression différente.

Expression	Intégrale (1.11)	Analytique (3.2)	Circuit équivalent C-R-CPE
γ	1,80	1,77	3,30
ρ_δ ($\Omega \text{ cm}$)	$6,7 \cdot 10^6$	$4,2 \cdot 10^6$	$3,5 \cdot 10^6$
ρ_0 ($\Omega \text{ cm}$)	$1,0 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^9$
Q_{ox} ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$)	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
α_{ox}	0,91	0,90	0,89
ϵ	22	12	8

pas changé durant l’immersion. Le même résultat a été observé pour d’autres revêtements par Strunz et coll. [101]. En revanche, le modèle de loi de puissance montre clairement la variation de ϵ attendue lors de la prise d’eau (par rapport à un revêtement sec), comme cela a été décrit par Hinderliter et coll. [104]. Cette observation révèle que dans le circuit équivalent, les changements observés avec le temps d’immersion sont introduits par les modifications des paramètres α et Q , et c’est la raison pour laquelle les valeurs de γ sont différentes entre le circuit équivalent et les expressions 1.11 et 3.2. Cependant, dans certains cas, l’expression théorique 1.11 ne permet pas d’obtenir un accord parfait avec les données expérimentales, ce qui montre que le modèle de loi de puissance doit être amélioré.

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

Dans ce modèle, l'hypothèse a été faite que la permittivité est constante et indépendante de la position dans le revêtement.

Ceci n'est peut être pas adapté aux revêtements testés dans la solution de Na_2SO_4 où les fréquences caractéristiques f_0 et f_δ sont relativement proches. Il a été récemment montré que quand les fréquences caractéristiques sont différentes, la variation de permittivité n'a pas d'effet sur la valeur de l'impédance pour les fréquences inférieures à f_δ [105]. Dans cette étude, pour les différents résultats obtenus dans la solution de Na_2SO_4 pour le vernis E (figure 3.14), f_0 est proche de 50 Hz et f_δ est de deux ordres de grandeurs supérieurs, proche de 5 kHz. Dans la figure 3.21, la divergence entre les données expérimentales et l'ajustement (eq. 1.11) apparaît pour les fréquences supérieures à f_δ . Pour les résultats donnés sur la figure 3.22, toutes les fréquences sont inférieures à f_δ , et l'ajustement est bon sur toute la gamme de fréquence. Donc, pour un revêtement avec une résistivité faible, la fréquence caractéristique f_δ est plus grande que le domaine de fréquence expérimental. Par conséquent le modèle de loi de puissance, avec l'hypothèse d'une permittivité constante, peut être appliqué et l'ajustement est bon sur toute la gamme de fréquence. Pour un revêtement avec une résistivité élevée, f_δ est faible et incluse dans le domaine de fréquence expérimental (figure 3.20). En accord avec Musiani et coll. [105], une variation de permittivité dans le revêtement devrait être prise en compte pour obtenir une amélioration de l'ajustement dans toute la gamme de fréquence. Cependant, la loi de variation de la permittivité dans le revêtement n'est pas évidente et davantage de travail théorique est encore nécessaire.

3.3.3 Analyse des profils de résistivité dans l'épaisseur du revêtement

La procédure d'ajustement a permis d'obtenir des valeurs numériques des paramètres ajustables γ , ρ_0 et ρ_δ relatifs au revêtement, en plus des paramètres de CPE de la couche d'oxyde, qui ne sont pas discutés dans ce travail. Les valeurs de γ , ρ_0 et ρ_δ , obtenues avec l'équation 1.11 ont été utilisées pour calculer les profils de résistivité pour les vernis O et E, dans les solutions de Na_2SO_4 0,5 M et de NaCl 0,5 M. Les résultats obtenus sur le revêtement E sont montrés sur la figure 3.23. Tous les profils ont une forme similaire : à l'interface métal/revêtement la résistivité est ρ_0 . La résistivité diminue progressivement avec ξ pour atteindre ρ_δ à $\xi = 1$. Pour le temps d'immersion le plus court (6 h), ρ_0 est comparable dans les deux électrolytes, et de l'ordre de $4.10^9 \Omega \text{ cm}$, alors que ρ_δ est plus élevé dans la solution de Na_2SO_4 que dans la solution de NaCl . L'évolution du profil de résistivité avec le

3.3. Analyse des données d'impédance

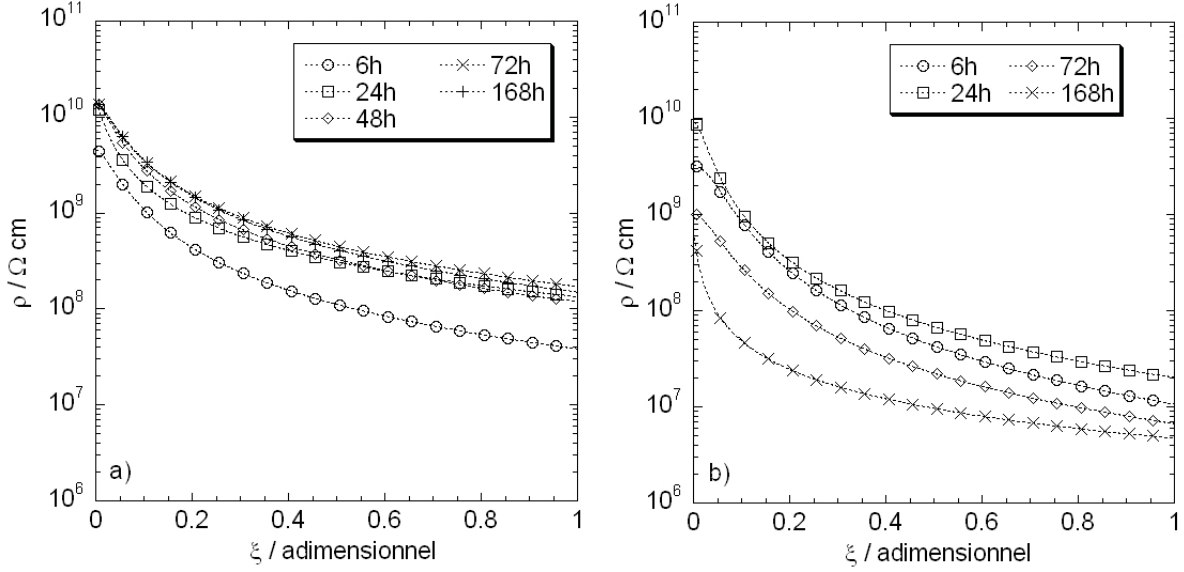


FIGURE 3.23 – Résistivité en fonction de l'épaisseur adimensionnelle, calculée selon l'équation 1.10 pour le vernis E après plusieurs temps d'immersion dans les solutions de Na_2SO_4 0,5 M (a) et NaCl 0,5 M (b)

temps d'immersion dans la solution de Na_2SO_4 montre surtout une légère augmentation de ρ_0 , jusqu'à $2.10^{10} \Omega \text{ cm}$, alors que ρ_δ augmente de la même manière jusqu'à $2.10^8 \Omega \text{ cm}$. Ce comportement peut être attribué à la réticulation additionnelle du film lors de la pénétration de l'électrolyte. Ceci est en accord avec la modification des valeurs de ϵ (tableau 3.2). La valeur de ϵ augmente à partir de 6 h ($\epsilon = 10$) jusqu'à 24 h ($\epsilon = 16$), caractéristique de la prise en eau. Dans la suite de l'immersion, la valeur de ϵ est restée relativement constante. De plus, on peut noter que la résistivité est supérieure à $10^9 \Omega \text{ cm}$ sur environ 20 à 30 % de l'épaisseur du revêtement (4 à 6 μm). Ce résultat montre qu'une partie importante des propriétés barrière du revêtement sont dues à une couche interne proche de l'interface métal/revêtement.

Pour la solution de NaCl , les paramètres obtenus à partir du modèle de loi de puissance (eq. 1.11) sont reportés dans le tableau 3.6. Les 24 premières heures d'immersion sont caractérisées par une augmentation de ρ_0 et ρ_δ , comparable à celle observée dans la solution de Na_2SO_4 . Pour des temps d'immersion plus longs, ρ_0 et ρ_δ diminuent progressivement. La diminution peut être attribuée à une prise en eau plus importante, comme souligné par la variation de ϵ avec le temps d'immersion (tableau 3.6). La prise en eau a été calculée à partir des équations de Brasher et Kingsbury [106] d'après les

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

Tableau 3.6 – Ajustement des données expérimentales avec le modèle de loi de puissance (eq. 1.11) pour différents temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, pour le vernis E

Temps d'immersion	6 h	24 h	72 h	168 h
γ	2,0	1,45	1,8	1,0
ρ_δ (Ω cm)	$1,1 \cdot 10^7$	$5,5 \cdot 10^7$	$6,7 \cdot 10^6$	$4,7 \cdot 10^6$
ρ_0 (Ω cm)	$3,2 \cdot 10^9$	$8,2 \cdot 10^9$	$1,0 \cdot 10^8$	$7,3 \cdot 10^8$
Q_{ox} (Ω^{-1} cm $^{-2}$ s $^\alpha$)	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-6}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$
α_{ox}	0,91	0,91	0,91	0,91
ϵ	14	23	22	34
X_V^* (%)	12,7	24,0	23,0	32,8

*Les valeurs de la prise d'eau ont été calculées à partir de l'équation de Brascher et Kingsbury. Les valeurs de ϵ prises pour l'eau et pour le revêtement sec sont respectivement de 82 et 8.

variations de la permittivité (tableau 3.6). Les valeurs de prise d'eau sont relativement élevées, mais sont en accord avec la variation des diagrammes d'impédance avec le temps d'immersion.

Les profils de résistivité obtenus pour le vernis O sont montrés sur la figure 3.24. Dans la solution de Na₂SO₄, la valeur initiale de ρ_0 est similaire à celle du revêtement E (autour de $2 \cdot 10^9$ Ω cm). Lorsque le temps d'immersion augmente dans la solution de Na₂SO₄, ρ_0 augmente légèrement. ρ_δ est

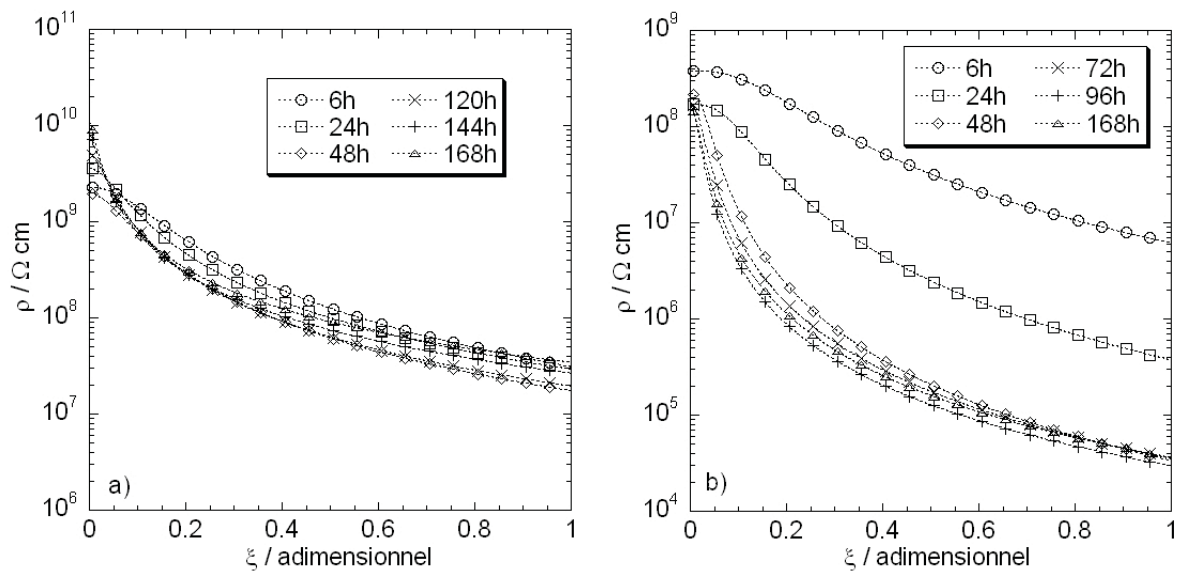


FIGURE 3.24 – Résistivité en fonction de l'épaisseur adimensionnelle, calculée selon l'équation 1.10 pour le vernis O après plusieurs temps d'immersion dans les solutions de Na₂SO₄ 0,5 M (a) et NaCl 0,5 M (b)

3.3. Analyse des données d'impédance

inférieur en comparaison avec le revêtement E et dépend peu du temps d'immersion. Dans la solution de sulfate, la forme des profils de résistivité est la même que pour le revêtement E. Cependant, la résistivité est supérieure à $10^9 \Omega \text{ cm}$ sur seulement 10% de l'épaisseur du revêtement ($2 \mu\text{m}$).

La comparaison des profils de résistivité (figure 3.23 et 3.24) montre que les propriétés barrière sont inférieures pour le vernis O par rapport au vernis E. Dans la solution de NaCl, ρ_0 est inférieure même pour les temps d'immersion courts. Quant à ρ_δ , sa valeur varie de façon significative entre 6 h et 48 h (de 5.10^6 à $3.10^4 \Omega \text{ cm}$). Pour 48 h, 72 h, 96 h et 168 h les profils de résistivité sont les mêmes car les diagrammes d'impédance changent peu avec le temps d'immersion et, par conséquent, les paramètres obtenus à partir du modèle de loi de puissance sont presque identiques.

3.3.4 Conclusions

Les données expérimentales de SIE obtenues sur deux revêtements hybrides dans deux électrolytes différents ont été analysées à l'aide d'un modèle physique récemment proposé [72]. Ce modèle prévoit une variation de la résistivité dans l'épaisseur du revêtement selon une loi de puissance, et une permittivité constante en tout point du revêtement. Pour des revêtements ayant une résistivité faible les courbes d'ajustement ont montré un bon accord avec les courbes expérimentales, ce qui valide le modèle de loi de puissance. Pour les revêtements dont la résistivité est élevée, une divergence apparaît dans les très hautes fréquences, qui peut être expliquée par l'hypothèse de la permittivité constante dans le revêtement. Cette divergence montre que le modèle doit être amélioré afin de parvenir à un meilleur accord avec les données expérimentales. A partir de l'analyse des résultats, plusieurs conclusions ont pu être obtenues :

1. L'évolution des profils de résistivité dans les revêtements résulte de la combinaison de deux effets observés lors de la pénétration de l'électrolyte : une diminution de la résistivité causée par la prise d'eau, et une réticulation additionnelle du matériau polymère, induite par l'électrolyte, qui améliore les propriétés barrière.

2. La diminution de la résistivité est plus importante que l'effet de réticulation lorsque la prise en électrolyte est importante. L'inverse est vrai lorsque la prise en électrolyte est moins importante. La pénétration de l'électrolyte est plus marquée à l'interface revêtement/électrolyte, et la forme générale des profils de résistivité est liée à la prise en eau.

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

3. Dans la solution de NaCl, le fait que la diminution de la résistivité soit plus importante que l'effet de réticulation est plus marqué que dans la solution de Na₂SO₄. De plus, la diminution de la valeur de la résistivité est liée à une augmentation de la permittivité, en accord avec la prise en eau.

Les propriétés barrière d'un revêtement constituent l'un des mécanismes principaux de la protection contre la corrosion. L'analyse des profils de résistivité valide la présence de zones plus ou moins étendues de haute résistivité proche de l'interface métal/revêtement, qui contrôle les propriétés barrière du revêtement.

3.4 Test d'adhérence : Essais de flexion trois points

Tout d'abord l'adhérence de deux vernis, présentés précédemment (A et E), sur l'alliage d'aluminium 2024 sera comparée. Puis, des mesures d'impédance seront couplées aux mesures d'adhérence par essais de flexion trois points pour le vernis O appliqué sur l'alliage d'aluminium 2024 pour trois préparations de surface différentes.

3.4.1 Comparaison entre le vernis dense et le vernis poreux

Dans cette partie, la préparation de surface est la même que celle qui a été utilisée tout au long de l'étude. Cette préparation (cf. section 2.2) permet d'obtenir un état de surface reproductible et favorable à une très bonne adhérence. Les courbes de flexion obtenues dans le cas du vernis dense sont représentées sur la figure 3.25 à titre d'exemple.

Les courbes sont presque idéales, et montrent une rupture nette aux alentours de 0,5 mm. Les résultats des essais de flexion trois points sur les vernis poreux et dense sont résumés dans le tableau 3.7.

Les deux revêtements ont présenté un type de rupture différent. Les échantillons de vernis poreux se caractérisent par une rupture adhésive entre le plot et le vernis. Ce résultat indique que la mesure de charge de flexion correspond à l'adhérence entre le plot et le vernis, et ne permet pas de caractériser quantitativement l'adhérence entre le vernis et le substrat. Mais en notant la valeur de la charge maximale à la rupture on peut alors conclure que l'adhérence entre le vernis et le substrat est supérieure à 97 N (Tableau 3.7). Au contraire, dans le cas du vernis dense, la rupture est adhésive, et a bien lieu à

3.4. Test d'adhérence : Essais de flexion trois points

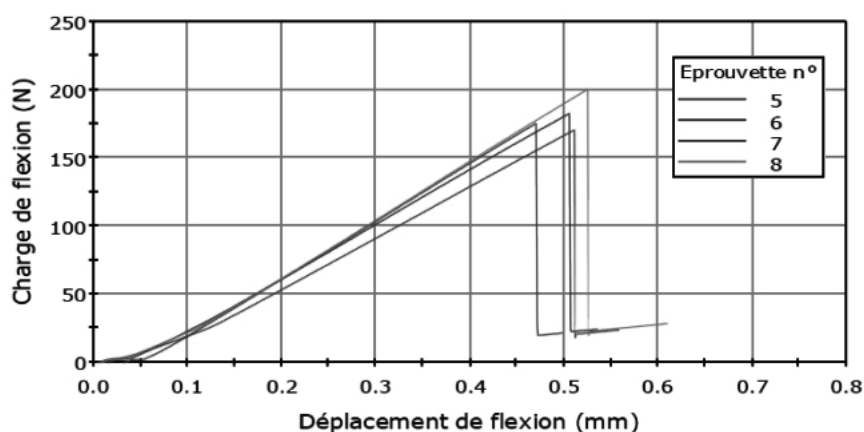


FIGURE 3.25 – Mesure de la charge de flexion en fonction du déplacement dans le cas du vernis dense pour plusieurs échantillons. Epaisseurs : entre 18 et 23 μm .

Tableau 3.7 – Bilan des essais de flexion trois points sur les vernis poreux et dense. Traitement de surface : dégraissage alcalin, suivi d'un décapage acide.

	Vernis poreux	Vernis dense
Nb échantillons	9	11
Type de rupture	Interface plot/revêtement	Adhésive
Ecart-type charge de flexion max / N	8	16
Charge de flexion max retenue / N	> 97	186

l'interface entre le vernis et le substrat. La charge de flexion maximale, correspondant à la moyenne des charges de flexion maximales sur l'ensemble des échantillons, est donc représentative de l'adhérence, soit 186 N. Ces résultats soulignent la différence de comportement à l'interface métal/revêtement pour les deux vernis, mais il est difficile de comparer leur adhérence respective. Le résultat obtenu sur le vernis poreux indique que l'adhérence entre le vernis et le substrat est supérieure à 97 N, mais la valeur exacte de la charge caractérisant l'adhérence du vernis poreux n'a pas pu être déterminée.

3.4.2 Influence de la préparation de surface

Trois traitements de surface simples ont été réalisés (cf. Tableau 2.2). Sur les surfaces ainsi préparées, le revêtement O (PAA/**GLYEO**(excès)/TEOS/Butanol/ CH_3COOH) a été appliqué. Les essais d'impédance sur ces échantillons ont été réalisés dans la solution de NaCl 0,5 M. Les évolutions

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

des modules HF et BF sont données sur la figure 3.26. Dans les trois cas, comme on pouvait s'y

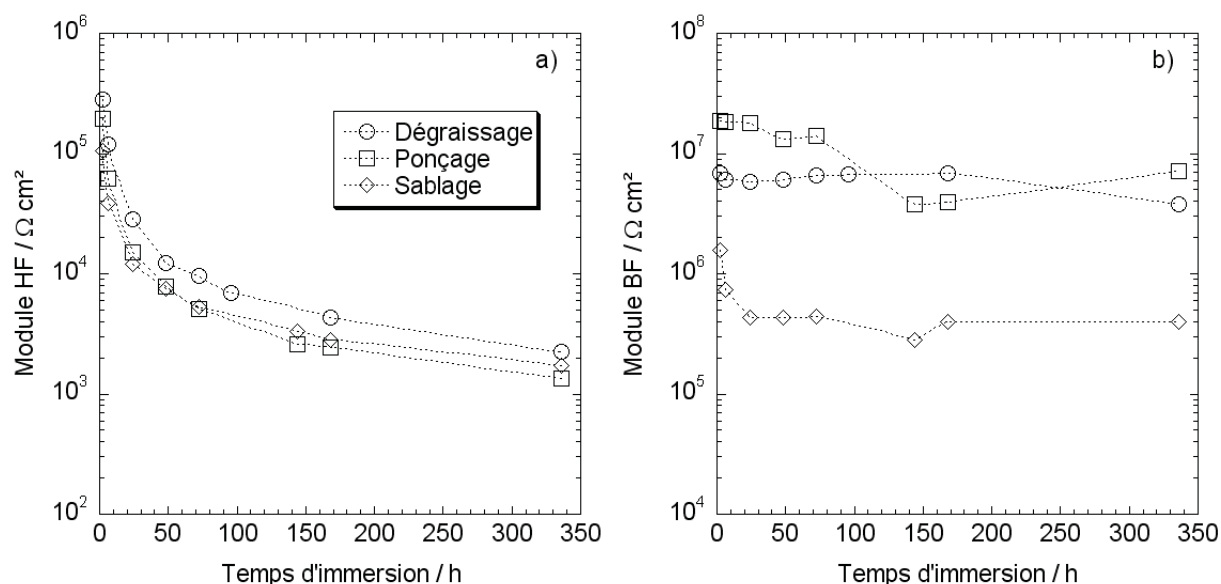


FIGURE 3.26 – Evolution des modules à haute fréquence (a) et à basse fréquence (b) obtenus au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M pour les échantillons ayant subi un dégraissage (18 μm), un ponçage (13 μm) ou un sablage (12 μm). Système étudié : PAA/GLYEO(excès)/TEOS/Butanol/ CH_3COOH (verniss O)

attendre, la préparation de surface n'a pas d'influence sur les propriétés barrière (figure 3.26a). En revanche, le module BF indique des différences entre les échantillons. Pour le dégraissage simple à la MEK, le module BF est constant jusqu'à 168 h d'immersion ($6 \cdot 10^6 \Omega \text{ cm}^2$), puis diminue légèrement après 336 h d'immersion. Le module associé au ponçage est plus élevé en début d'immersion ($2 \cdot 10^7 \Omega \text{ cm}^2$) mais diminue à partir de 72 h d'immersion. Le module associé au sablage est largement inférieur aux deux autres modules. Il diminue fortement entre 2 h et 24 h d'immersion, passant de $1,5 \cdot 10^6$ à $4 \cdot 10^5 \Omega \text{ cm}^2$. Sa valeur reste ensuite constante jusqu'à la fin de l'immersion. Les observations macroscopiques des différents échantillons révèlent diverses informations (figure 3.27). Les échantillons « Dégraissage » et « Ponçage » présentent de la corrosion à partir de 168 h d'immersion. Sur ces deux échantillons, plusieurs piqûres sont apparues, comme indiqué sur la figure 3.27. Ces piqûres ont une taille d'environ 0,5 mm de diamètre. Le comportement en corrosion pour l'échantillon « Sablage » est différent. De multiples piqûres de petite taille sont apparues après 168 h d'immersion (environ 0,2 mm de diamètre). Ces piqûres, difficilement visibles à l'œil nu, sont révélées par un fort contraste (figure 3.27). Des mesures de rugosité ainsi que des mesures d'angle de contact (H_2O) ont été réalisées sur

3.4. Test d'adhérence : Essais de flexion trois points

ces échantillons avant l'application du revêtement (Tableau 3.8).

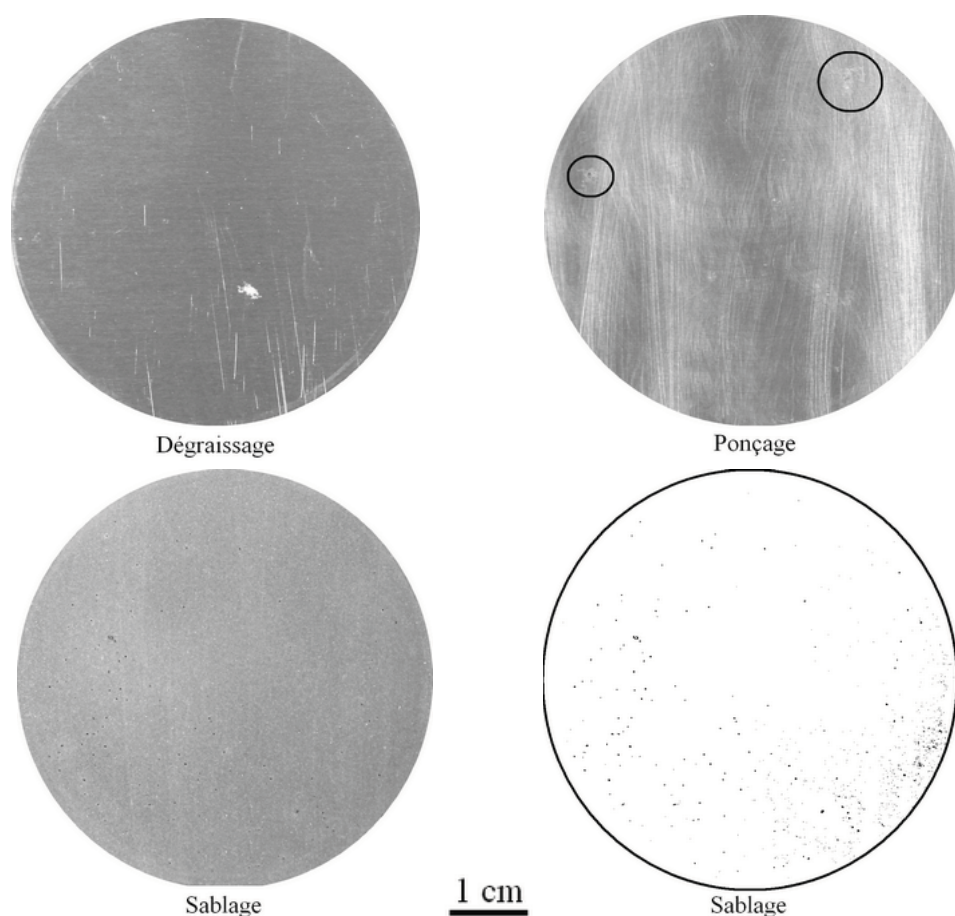


FIGURE 3.27 – Clichés des échantillons ayant subi des traitements de surface différents après 336 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. Système étudié : PAA/GLYEO(excès)/TEOS/Butanol/ CH_3COOH

Tableau 3.8 – Traitements de surface réalisés, mesures de rugosité et d'angle de contact correspondantes

Dénomination	R_a (μm)	R_z (μm)	Angle de contact* (degrés)
Dégraissage	0,60	4,24	70
Ponçage	0,40	3,60	91
Sablage	2,50	19,5	85

– R_a (Moyenne des valeurs de rugosité en valeur absolue)

– R_z (Moyenne arithmétique des hauteurs de rugosité individuelle proches de 5 intervalles de mesure)

* Angle de contact mesuré par Rescoll avec un goniomètre Krüss DSA 100.

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

On observe que les échantillons correspondant au dégraissage et au ponçage ont des rugosités proches. Le sablage a généré une importante rugosité de surface, avec une mesure de R_z proche de 20 μm . Cette grande rugosité peut apporter une adhésion mécanique importante, mais il apparaît qu'elle n'est pas adaptée dans le cadre de la protection contre la corrosion car, par endroits, l'épaisseur du revêtement peut être très faible et l'électrolyte va atteindre rapidement le substrat. Ceci expliquerait l'apparition de nombreuses petites piqûres (Figure 3.27).

Les valeurs élevées des angles de contact sont caractéristiques d'une faible énergie de surface, c'est-à-dire d'un caractère hydrophobe des échantillons. En comparaison, la préparation de surface la plus élaborée (cf. section 2.1.2), permet d'obtenir un angle de contact d'environ 20 degrés, caractéristique d'une grande énergie de surface et d'un caractère hydrophile, qui laisse présager une adhérence forte du revêtement.

Les résultats d'adhérence obtenus pour les trois échantillons ayant subi des préparations de surface différentes sont rassemblés dans le tableau 3.9.

Tableau 3.9 – Bilan des essais de flexion trois points sur les échantillons ayant subi des traitements de surface différents. Revêtement utilisé : PAA/GLYEO(excès)/TEOS/Butanol/ CH_3COOH (vernis O).

	Sablage	Ponçage	Dégraissage
Nb échantillons	6	6	6
Type de rupture	Interface plot/revêtement	Revêtement /substrat	Revêtement /substrat
Ecart-type charge de flexion max / N	6	5	4
Charge de flexion max retenue / N	> 66	55	58

Les échantillons obtenus avec un dégraissage et un ponçage sont caractérisés par une rupture à l'interface revêtement/substrat, et l'échantillon ayant subi un sablage par une rupture adhésive entre le plot et le vernis. Dans le cas du dégraissage et du ponçage, les valeurs de charge de flexion maximale sont proches, respectivement de 55 et 58 N. On peut noter que les résultats d'impédance, ainsi que les mesures de rugosité sont également proches pour ces deux échantillons. En raison du type de rupture obtenu avec le sablage (à l'interface plot/vernis), on peut conclure que la charge de flexion maximale correspondant à l'adhérence entre le vernis et le substrat est supérieure à 66 N. L'adhérence issue du

3.4. Test d'adhérence : Essais de flexion trois points

sablage serait supérieure à celle obtenue pour le dégraissage et le ponçage. Ce résultat s'explique par la rugosité élevée, qui favorise un accrochage mécanique (Théorie de l'ancrage mécanique, [91]).

Les analyses MEB présentées sur la figure 3.28 ont été réalisées dans la zone d'étude après immersion. On s'aperçoit que pour le dégraissage et le ponçage, les revêtements ont été légèrement décollés du substrat sous l'action du polissage (présence de grains de polissage entre le substrat et le revêtement), ce qui traduit une adhérence faible. En revanche, dans le cas du sablage, le revêtement reste adhérent. On observe l'hétérogénéité de la surface, qui permet de visualiser la rugosité de surface favorable à l'accrochage mécanique. Ces analyses MEB confirment les résultats de mesures d'adhérence. En com-

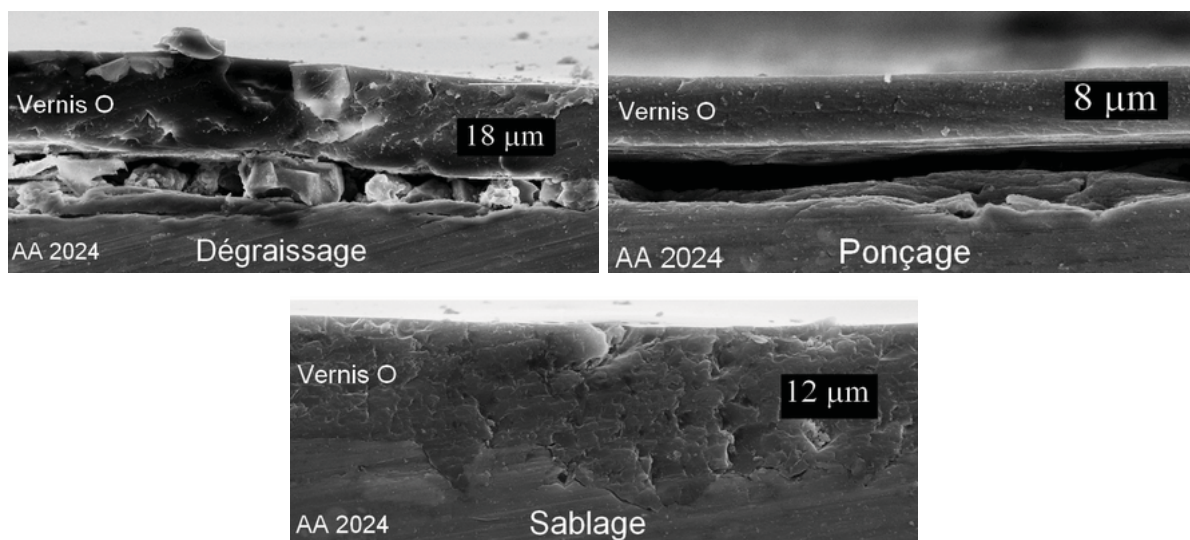


FIGURE 3.28 – Analyses MEB obtenues sur les coupes en tranche des trois échantillons ayant subi des préparations de surface différentes. Les analyses ont été réalisées après 336 h immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

paraison avec les résultats d'adhérence obtenus sur les vernis dense et poreux (cf. section 3.4.1), on observe que l'adhérence obtenue avec le traitement de surface le plus performant (cf. section 2.1.2) permet d'obtenir une adhérence largement plus forte (186 N) que les préparations de surface utilisées ici (dégraissage et ponçage entre 55 et 58 N).

3.4.3 Conclusions

Des mesures d'adhérence par flexion trois points ont été effectuées. Les mesures sur deux vernis différents n'ont pas permis de les comparer, en raison du de la mauvaise localisation de la rupture

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

(plot/revêtement ou revêtement/substrat). Ce résultat a cependant souligné une différence à l'interface substrat/revêtement. Il est également ressorti que la préparation de surface utilisée pour la monocouche hybride permet d'obtenir une très bonne adhérence. Les tests sur les différentes préparations de surface ont révélé que les mesures d'adhérence par flexion trois points, de rugosité et d'impédance présentaient des similitudes. Dans cette courte étude, nous avons tenté de comparer les résultats d'impédance avec les résultats d'adhérence. En perspective, il serait intéressant de compléter plus systématiquement des résultats d'impédance avec les résultats d'adhérence, pour avoir une vision plus globale du comportement de l'interface alliage d'aluminium 2024/revêtement d'un point de vue de l'adhésion et de la corrosion.

3.5 Conclusions

Dans ce chapitre, les différents paramètres d'élaboration (formulation, paramètres expérimentaux) ont été étudiés. Les résultats d'impédance ont montré l'influence de certains paramètres notamment sur les propriétés barrière. L'épaisseur du revêtement doit être d'au moins 20 μm , car les propriétés barrière sont rapidement perdues en dessous de cette valeur. Dans le cas des revêtements étudiés, une température de séchage d'au moins 100°C est nécessaire. La formulation influe également sur les propriétés du revêtement. L'hydrolyse de l'époxysilane est nécessaire pour augmenter les propriétés barrière, de même qu'un excès d'époxysilane est préférable à un excès de polyaminoamide. L'ajout d'un époxyde trifonctionnel dans la formulation permet également d'augmenter les propriétés barrière du revêtement. Deux vernis ont été retenus pour la suite de l'étude (un vernis dense et un vernis poreux) afin d'étudier le comportement de revêtements contenant des pigments inhibiteurs de corrosion :

Vernis poreux (A) : PAA(excès)/TEOS/Butanol/GLYEO/CH₃COOH (24h)

Vernis dense (E) : Epoxyde/PAA/TEOS/Butanol/GLYEO/CH₃COOH

Les diagrammes obtenus ont indiqué un comportement CPE. Les vernis O et E ont été analysés par un modèle récemment développé par Hirschorn et coll. [72] [71], qui suggère que le comportement CPE peut avoir pour origine une distribution de résistivité dans le revêtement. Les résultats obtenus grâce au modèle ont montré un accord acceptable entre les données expérimentales et théoriques. Des profils de résistivité ont ensuite été tracés à l'aide des paramètres obtenus par ajustement. Ces profils

3.5. Conclusions

ont permis d'accéder à la connaissance de la valeur de la résistivité dans l'épaisseur des revêtements, information qui n'est actuellement pas connue dans les divers travaux sur les revêtements. Ce modèle doit cependant encore être amélioré, afin d'obtenir un meilleur accord avec les données expérimentales.

Enfin, les tests effectués à l'aide de différentes préparations de surface ont permis de mettre en évidence des similitudes entre les tests d'adhérence par essais de flexion trois points, les mesures d'impédance et de rugosité. Un suivi systématique des mesures d'adhérence couplées à des mesures d'impédance serait intéressant à analyser.

3. Evaluation des performances vis-à-vis de la corrosion de revêtements hybrides en fonction des paramètres d'élaboration

Chapitre 4

Caractérisation des revêtements pigmentés par SIE et SIEL

Sommaire

4.1	Etude des revêtements pigmentés par SIE	111
4.1.1	Pigments inhibiteurs de corrosion incorporés dans le vernis poreux	111
4.1.2	Pigments inhibiteurs de corrosion incorporés dans le vernis dense	114
4.1.3	Conclusions	116
4.2	Etude de revêtements blessés par SIEL	118
4.2.1	Etude des échantillons blessés par cartographie à fréquence fixe	118
4.2.2	Présentation générale des diagrammes d'impédance locale	123
4.2.3	Analyse de la partie haute fréquence des diagrammes	126
4.2.4	Influence de l'électrolyte et de la nature du vernis sur la boucle inductive BF des diagrammes	127
4.2.5	Conclusions	129
4.3	Conclusions	129

4.1. Etude des revêtements pigmentés par SIE

Dans le chapitre précédent, les propriétés barrière des revêtements ont été principalement étudiées. Ces propriétés sont importantes pour la protection d'un substrat contre la corrosion, car elles permettent de ralentir l'arrivée d'espèces électroactives sur la surface du métal et, ainsi, retarder le démarrage de la corrosion (protection passive). Les pigments inhibiteurs de corrosion, incorporés dans la matrice, doivent être libérés lors de l'initiation de la corrosion pour stopper son développement (protection active). Dans ce chapitre, l'efficacité de pigments inhibiteurs de corrosion, choisis par la société MAPAERO, ont été incorporés dans les deux types de matrice (dense et poreuse) définis au chapitre précédent. Dans un premier temps, la SIE permettra de faire un premier classement des inhibiteurs utilisés. Des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) seront ensuite effectuées afin d'évaluer la capacité des inhibiteurs à limiter la corrosion au niveau d'une blessure.

4.1 Etude des revêtements pigmentés par SIE

Les pigments inhibiteurs seront testés dans les deux matrices hybrides discutées au troisième chapitre : l'une poreuse et l'autre dense. La matrice poreuse, compte-tenu de ses propriétés barrière faibles permet, d'une part, la pénétration rapide de l'électrolyte (eau et ions chlorures) et, d'autre part, la libération rapide des pigments inhibiteurs. A l'inverse, la matrice dense présente un effet barrière important et, de ce fait, limite la pénétration des ions chlorures mais limite aussi le relargage des pigments inhibiteurs. Il est donc important d'analyser comment ces deux effets antagonistes agiront probablement sur la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024. La caractérisation des propriétés barrière et de résistance à la corrosion sera évaluée par SIE et SIEL dans la solution de chlorure de sodium.

4.1.1 Pigments inhibiteurs de corrosion incorporés dans le vernis poreux

Dans un premier temps, l'acétate de cérium et le pigment B ont été testés dans le vernis poreux. D'autres pigments ont également été testés mais, par souci de simplification, les résultats ne sont pas donnés ici. Les diagrammes d'impédance obtenus après 24 h d'immersion dans la solution agressive pour le vernis contenant de l'acétate de cérium (5 %) ou le pigment B (20 %) sont présentés sur la figure 4.1. Pour comparaison, les résultats obtenus pour le vernis poreux sont également reportés. Dans

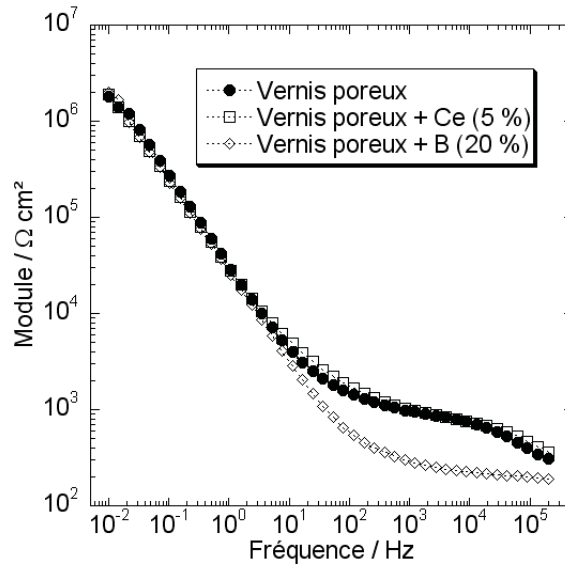


FIGURE 4.1 – Diagrammes d’impédance électrochimique obtenus après 24 h d’immersion dans la solution de NaCl 0,5 M avec le vernis poreux seul, contenant l’acétate de cérium (5%) et le pigment B (20 %). Epaisseurs : 18, 23 et 24 μm , respectivement.

la partie haute fréquence du diagramme, on note que les propriétés barrière associées au revêtement contenant le pigment B (module HF = $2.10^2 \Omega \text{ cm}^2$) sont inférieures aux deux autres revêtements (module HF = $10^3 \Omega \text{ cm}^2$). Il est connu que l’incorporation de pigments inhibiteurs de corrosion peut perturber les propriétés de la matrice [51] [52] [53]. Le Pen [94] a montré, dans le cas de peintures hydrodiluable, que les pigments devaient être entourés d’une certaine quantité de polymère, avant de perdre les propriétés barrière. Il apparaît que, contrairement au pigment B, l’acétate de cérium a été introduit dans des quantités suffisamment faibles pour que les propriétés barrière initiales du vernis soient conservées. Les valeurs des modules HF et BF ont été reportées pour différentes concentrations en acétate de cérium (Figure 4.2) et en pigment B (Figure 4.3). On peut voir sur la figure 4.2a que la concentration de 10 % apparaît comme une valeur limite, car dès les premières heures d’immersion les propriétés barrière diminuent fortement, en comparaison avec les concentrations inférieures. On peut alors penser que la valeur de 10 % correspond à la CPVC de l’acétate de cérium dans le revêtement. Au-delà de 10 %, le module HF reste faible, de valeur constante ($2.10^2 \Omega \text{ cm}^2$) du début à la fin de l’immersion. Pour le module BF, on observe que pour les plus fortes concentrations (10 et 15 %), les valeurs sont inférieures à celles obtenues pour le vernis sans inhibiteur. Pour les concentrations les plus faibles (2 et 5 %) la valeur du module reste quasiment constante au cours du temps (2.10^6

4.1. Etude des revêtements pigmentés par SIE

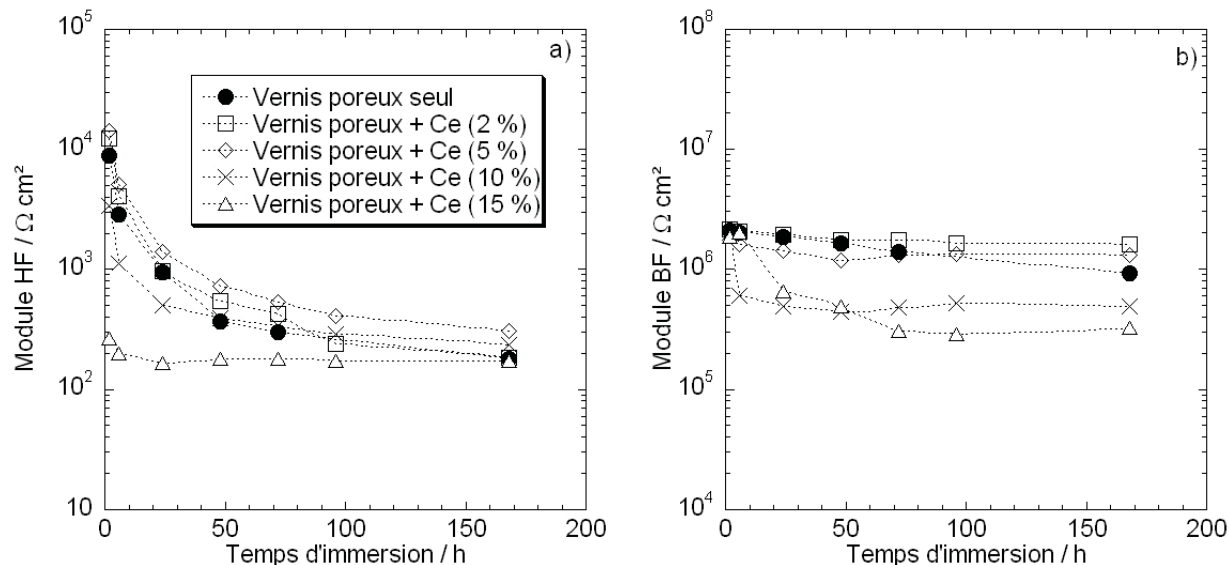


FIGURE 4.2 – Evolution des modules d'impédance obtenus à haute fréquence (a) et à basse fréquence (b) dans la solution de NaCl 0,5 M avec le vernis poreux seul, et contenant l'acétate de cérium à différentes concentrations : 2 % ($25 \mu\text{m}$), 5 % ($23 \mu\text{m}$), 10 % ($27 \mu\text{m}$) et 15 % ($25 \mu\text{m}$)

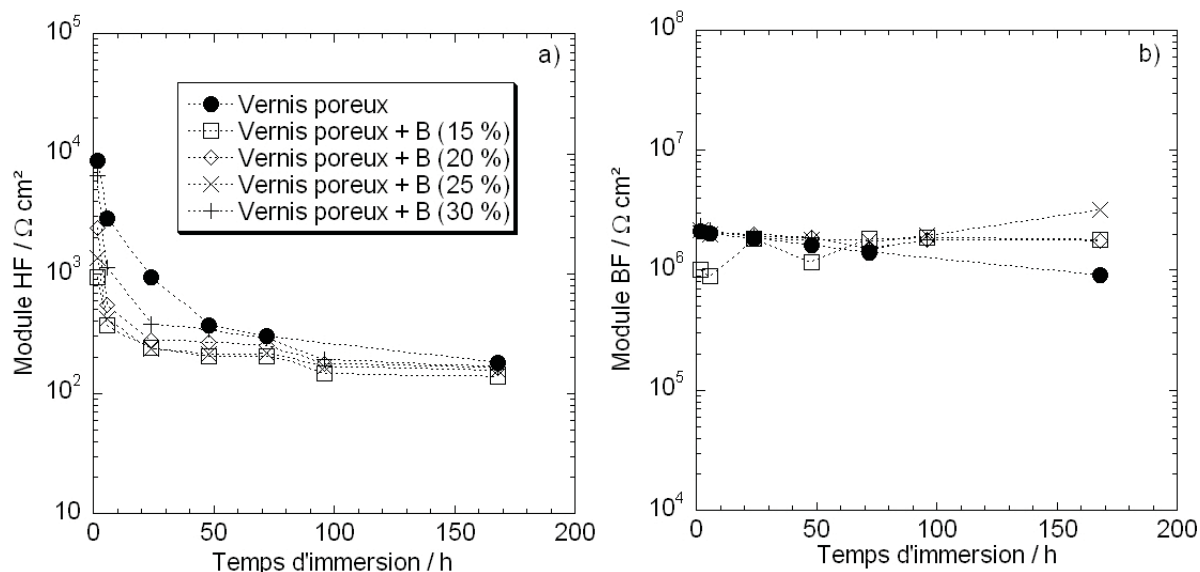


FIGURE 4.3 – Evolution des modules d'impédance obtenus à haute fréquence (a) et à basse fréquence (b) dans la solution de NaCl 0,5 M avec le vernis poreux seul, et contenant le pigment B à différentes concentrations : 15 % ($23 \mu\text{m}$), 20 % ($24 \mu\text{m}$), 25 % ($28 \mu\text{m}$) et 30 % ($26 \mu\text{m}$)

$\Omega \text{ cm}^2$) et supérieure à celle du vernis en particulier pour 168 h d'immersion. Les résultats obtenus avec le revêtement poreux contenant de l'acétate de cérium ont permis de faire ressortir deux concentrations (2 et 5 %) pour lesquelles le revêtement garde ses propriétés barrière initiales, et présente

la meilleure résistance à la corrosion. Sur la figure 4.3, les variations des modules HF et BF pour les quatre concentrations en pigment B testées (15, 20, 25 et 30 %) sont reportées pour différents temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. Quelle que soit la concentration, les propriétés barrière sont perdues au cours des 6 premières heures de l'immersion plus rapidement que pour le vernis seul. La concentration ne semble pas avoir d'influence sur le module BF au cours du temps, à l'exception de la concentration de 15 %, où dans les premiers jours d'immersion il augmente aléatoirement. Après quatre jours, le module BF atteint la valeur de $2.10^6 \Omega \text{ cm}^2$, rejoignant les autres courbes. Dans le cas du pigment B, aucune corrosion n'a été observée après 168 h d'immersion.

Les clichés présentés sur la figure 4.4 montrent l'avancée de la corrosion pour le vernis poreux sans inhibiteur, pour le système contenant l'acétate de cérium (5 %) et le système contenant le pigment B (20 %). La corrosion s'est développée différemment pour les trois revêtements. Pour le vernis ne contenant pas de pigment (Figure 4.4a), plusieurs piqûres ont été observées. La plus grosse a un diamètre de 0,1 cm. Dans le cas de l'acétate de cérium, plusieurs piqûres de petite taille (0,05 cm) sont apparues. Dans le cas du pigment B, aucune forme de corrosion n'a été observée après 168 h d'immersion. L'expérience a été continuée jusqu'à 804 h d'immersion (Figure 4.4c), sans qu'aucune piqûre n'apparaisse. Ce résultat met en évidence les performances du pigment B en tant qu'inhibiteur de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024. On peut également noter que dans ce cas, la perte rapide des propriétés barrière n'est pas incompatible avec une bonne protection contre la corrosion, car le pigment B est efficace.

En conclusion, il a été montré que le pigment B se distinguait comme un bon inhibiteur de corrosion lorsqu'il était incorporé dans un vernis poreux. Les résultats ont montré que la concentration n'influe pas de façon significative sur les données d'impédance. La concentration la plus faible serait à privilégier, soit 15% pour les essais présentés ici. Dans la suite, ce pigment va être testé dans le vernis dense dont les propriétés barrière sont plus proches de celles requises pour le revêtement final.

4.1.2 Pigments inhibiteurs de corrosion incorporés dans le vernis dense

Lors de l'insertion de l'acétate de cérium dans la base du vernis dense, le cérium a formé un précipité. Il n'a donc pas pu être utilisé dans le vernis dense. Dans cette partie, le pigment B, et un autre pigment proposé par la société MAPAERO, le pigment C, vont être testés dans le vernis dense.

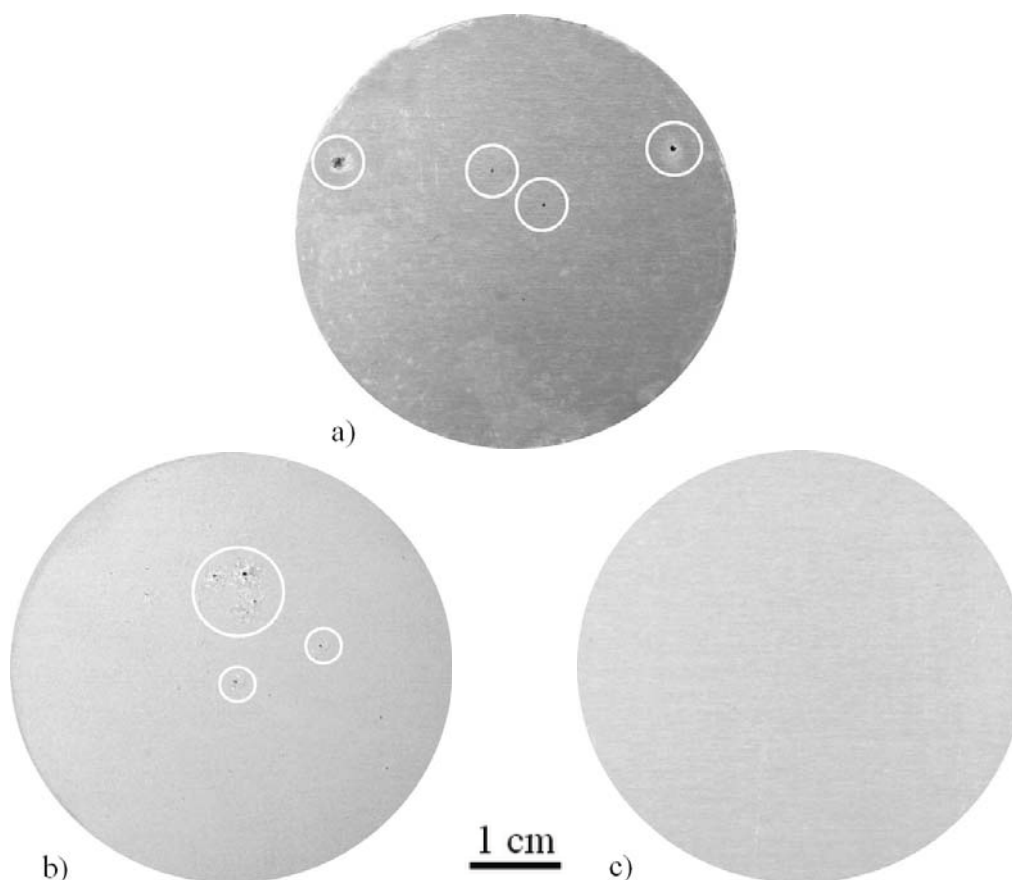


FIGURE 4.4 – Clichés des éprouvettes correspondant (a) au vernis poreux sans inhibiteur, (b) au vernis poreux contenant l'acétate de cérium (5 %) après 168 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, et (c) au vernis poreux contenant le pigment B (20 %) après 804 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M

A titre d'exemple, les diagrammes d'impédance obtenus pour le revêtement dense contenant le pigment B (15 %) sont représentés sur la figure 4.5. L'allure de ces diagrammes est identique à celle observée pour le vernis dense sans inhibiteur obtenue en milieu NaCl (Figure 3.14). Contrairement au vernis poreux, les propriétés barrière du vernis dense ne sont pas perturbées par l'incorporation du pigment. Le module HF est compris entre 10^6 et $10^5 \Omega \text{ cm}^2$). L'évolution des modules HF et BF au cours du temps d'immersion est représentée sur la figure 4.6 pour le pigment B dans le vernis dense, et sur la figure 4.7 pour le pigment C et pour le mélange B + C dans le vernis dense. On observe que les valeurs de module HF diminuent au cours du temps, de façon comparable, quelle que soit la concentration en pigment B (Figure 4.6). Dans le cas du vernis dense, le module HF se stabilise à partir de 336 h, avec une valeur moyenne de $10^5 \Omega \text{ cm}^2$, soit un module 1000 fois plus élevé que

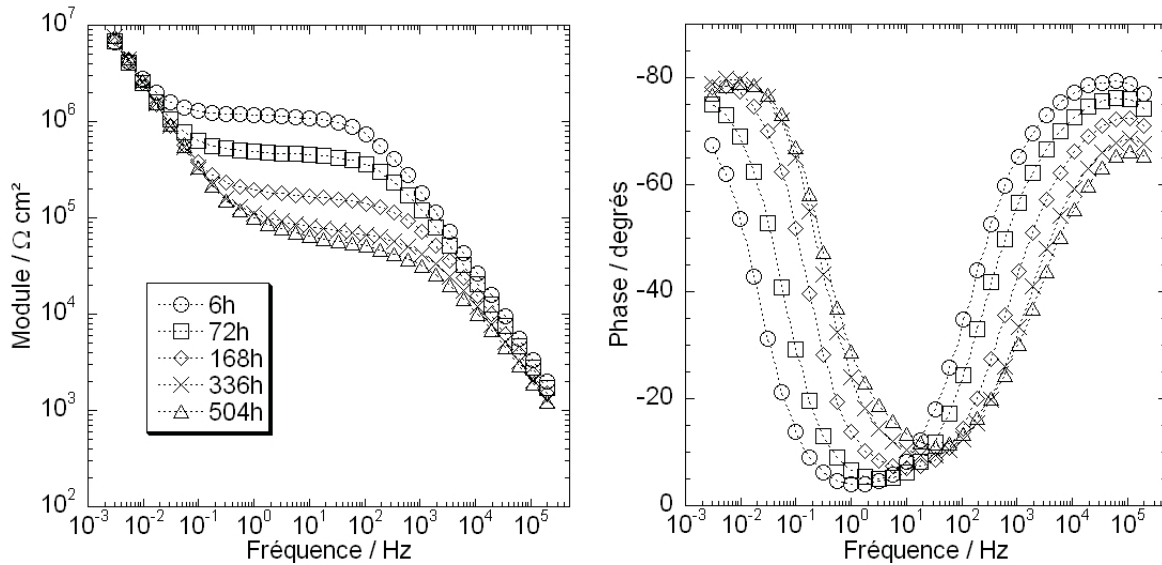


FIGURE 4.5 – Diagrammes d'impédance obtenus au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M avec le vernis dense contenant le pigment B (15 %). Epaisseur : 27 μm

celui du vernis poreux. Dans la partie basse fréquence, le module est constant au cours du temps pour la majorité des échantillons. Seul, l'échantillon contenant le pigment B à 20 % s'écarte de ce groupe en diminuant dans les premiers jours de l'immersion. Le module reste ensuite constant jusqu'à la fin de l'immersion. Les résultats obtenus en basse fréquence indiquent que les pigments ont une action efficace sur plus de quatre semaines d'immersion dans une solution agressive. Aucune piqûre n'a été observée à la surface des échantillons après immersion.

Les résultats obtenus avec le pigment C (Figure 4.7) sont également prometteurs. L'évolution des valeurs des modules HF et BF est la même que celle observée pour le vernis dense contenant le pigment B, ou le vernis dense seul (Figure 4.6). Ce résultat indique que le vernis dense est capable de contenir une variété de pigments inhibiteurs de corrosion, tout en maintenant ses propriétés barrière et en acquérant des propriétés protectrices grâce à la présence de ces pigments.

4.1.3 Conclusions

L'incorporation de l'acétate de cérium dans le revêtement poreux a permis d'identifier plusieurs concentrations particulières. Au delà de 15%, les propriétés barrière sont immédiatement perdues. En revanche, entre 2 et 5 %, le revêtement confère des propriétés anticorrosion intéressantes, en plus de

4.1. Etude des revêtements pigmentés par SIE

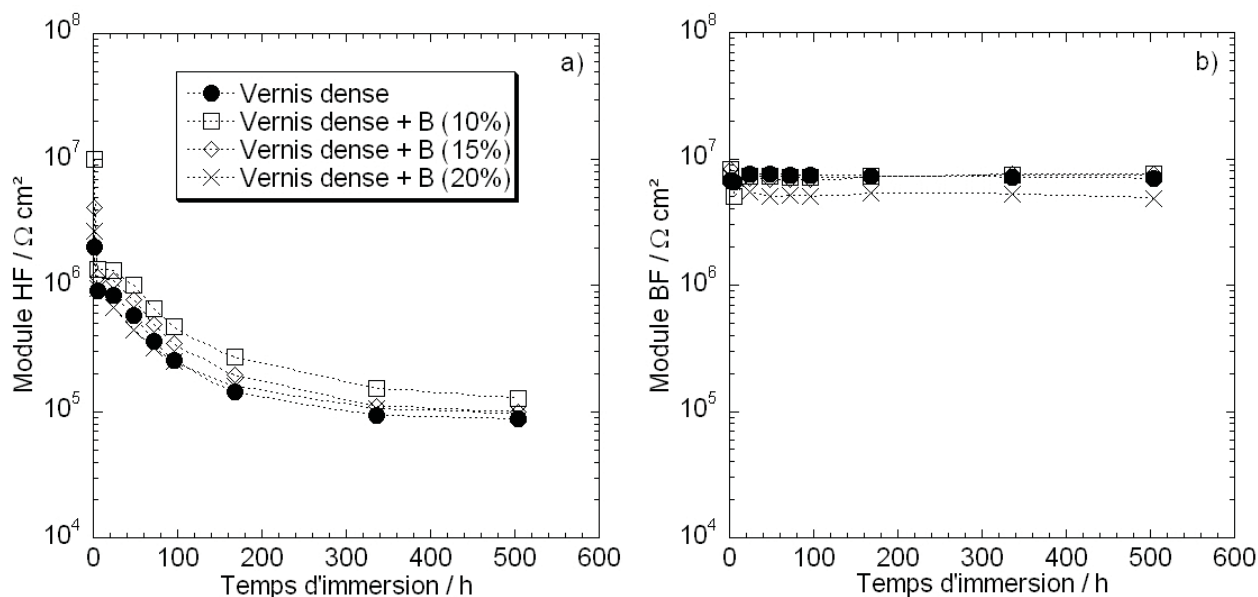


FIGURE 4.6 – Evolution des valeurs des modules à haute fréquence (a) et à basse fréquence (b) au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M pour le vernis dense seul et contenant le pigment B aux concentrations de 10 (25 μm), 15 (27 μm) et 20% (28 μm)

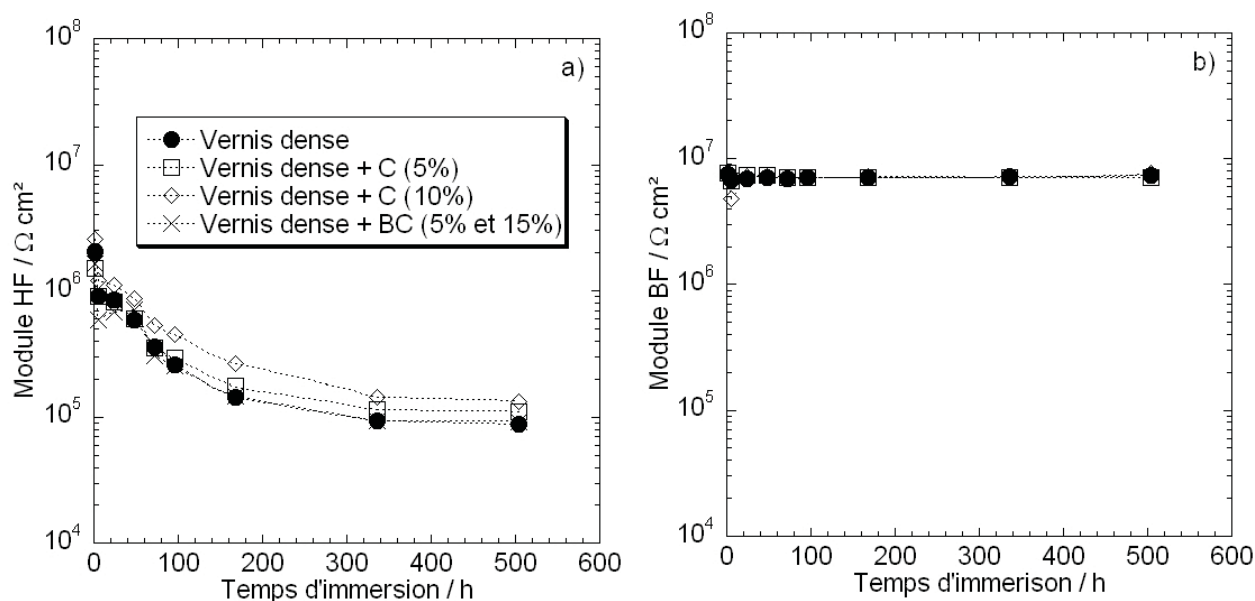


FIGURE 4.7 – Evolution des valeurs des modules à haute fréquences (a) et à basse fréquences (b) au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M pour le vernis dense seul, contenant le pigment C aux concentrations de 5 (26 μm) et 10 % (27 μm), ou le mélange B+C aux concentrations de 5 et 15 % (27 μm).

garder les propriétés barrière initiales du vernis. Ce pigment n'a pas été utilisé dans le vernis dense, parce que lors de son incorporation dans la base, un précipité a été formé empêchant son utilisation. Le pigment B a pu être incorporé dans les vernis dense et poreux, à plusieurs concentrations, sans que les propriétés barrière des vernis ne soient perturbées. De plus, l'utilisation de ce pigment a permis au vernis dense d'apporter une résistance à la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 pendant plus de 840 h d'immersion dans une solution agressive. Le vernis dense apparaît comme prometteur, car il peut accueillir une multitude de pigments tout en maintenant ses propriétés barrière.

4.2 Etude de revêtements blessés par SIEL

Les résultats obtenus par SIE sur les revêtements pigmentés ont permis d'identifier les pigments B, C et le mélange B + C comme des inhibiteurs de corrosion efficaces. Dans la suite, un défaut artificiel (blessure au cutter, voir figure 2.6) a été réalisé sur les revêtements poreux et dense pigmentés, afin d'étudier par SIEL le processus d'inhibition de la corrosion au niveau de la blessure. Ces systèmes seront caractérisés dans une solution de NaCl pour deux concentrations, 0,1 M et 0,001 M. La solution de NaCl 0,1 M a été choisie pour que la corrosion démarre rapidement dans la rayure, et ainsi observer le comportement des pigments.

4.2.1 Etude des échantillons blessés par cartographie à fréquence fixe

Tout d'abord, des cartographies à fréquence fixe (1 kHz) ont été obtenues sur les revêtements poreux et dense. Les cartographies réalisées sur le revêtement poreux contenant le pigment B (15 %) dans la solution de NaCl 0,1 M sont représentées sur la figure 4.8, et les clichés des éprouvettes blessées dans la solution de NaCl 0,1 M pour le vernis poreux seul, et contenant le pigment B sont présentées sur la figure 4.9.

Sur la figure 4.8a la rayure est clairement visible au début de l'immersion, représentée par une valeur élevée de l'admittance. Le pic observé sur cette cartographie correspond à la corrosion visible sur les clichés (Figure 4.9b), proche de l'arête (CD). L'évolution au cours du temps indique une diminution de l'admittance (augmentation de l'impédance) dans la rayure, jusqu'à ce qu'elle soit confondue avec la réponse du revêtement. Cet essai valide le fait que le pigment B a bien eu un effet inhibiteur dans

4.2. Etude de revêtements blessés par SIEL

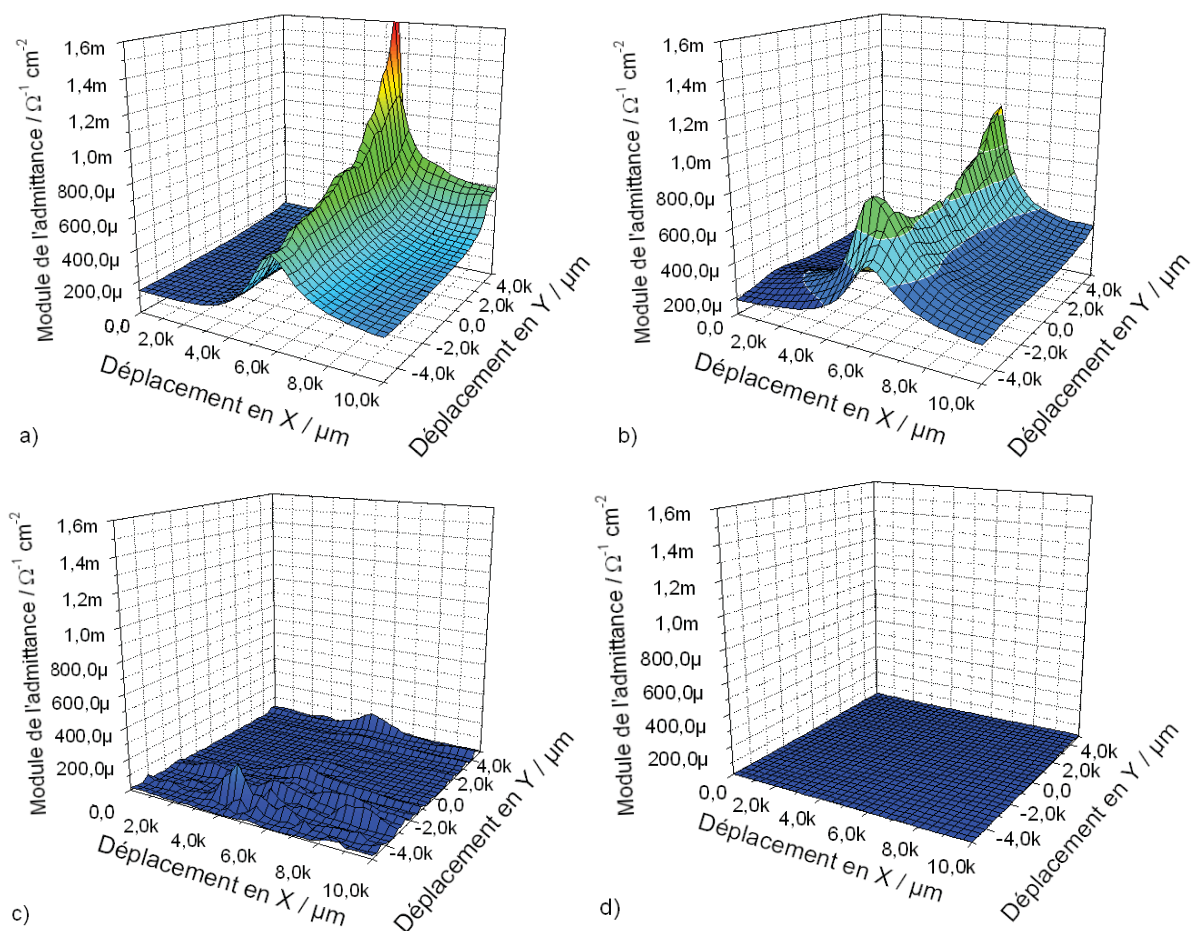


FIGURE 4.8 – Cartographies d'impédance locale ($f = 1$ kHz) obtenues après 24 h (a), 72 h (b), 168 h (c) et 336 h (d) d'immersion dans la solution de NaCl 0,1 M sur le revêtement poreux contenant le pigment B (15 %).

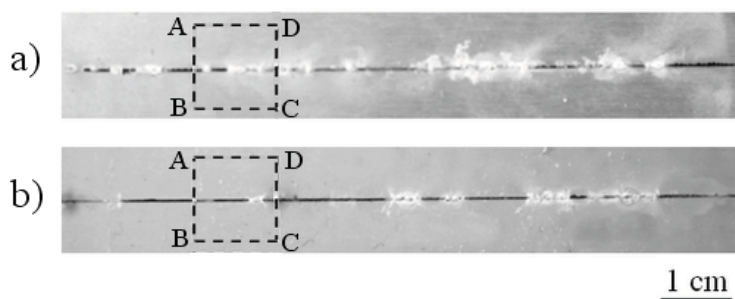


FIGURE 4.9 – Clichés des éprouvettes blessées après 336 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,1 M : vernis poreux seul (a) et vernis poreux contenant le pigment B (15 %) (b).

la rayure. Les clichés obtenus sur les éprouvettes correspondant au vernis poreux seul (Figure 4.9a) et contenant le pigment B (Figure 4.9b) confirment l'efficacité de ce pigment. Toutefois de la corrosion est visible dans la rayure.

Ensuite, des cartographies ont été réalisées sur le même revêtement (poreux contenant le pigment B) dans la solution de NaCl 0,001 M (Figure 4.10) et les clichés des éprouvettes blessées dans la solution de NaCl 0,001 M pour le vernis poreux seul, et contenant le pigment B sont présentées sur la figure 4.11. On peut noter que dans cet électrolyte, les valeurs de l'admittance sont petites (impédance élevée) comparativement à celles obtenues avec la solution de NaCl 0,1 M. Sur les cartographies, on observe une augmentation de l'admittance dans la rayure au cours du temps, jusqu'à 168 h d'immersion, suivi d'une diminution jusqu'à 336 h. Cette évolution est moins rapide dans le cas de la solution de NaCl 0,001 M : l'admittance dans la rayure atteint ici un maximum après une semaine d'immersion. Comme pour la solution de NaCl 0,1 M, on peut voir l'action inhibitrice du pigment B. Les clichés des éprouvettes blessées, obtenus après 336 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,001 M pour le vernis poreux seul (Figure 4.11a) et contenant le pigment B (Figure 4.11b) montrent que dans cet électrolyte moins agressif, la corrosion s'est développée de façon moins importante que lorsque la solution de NaCl 0,1 M a été utilisée. On peut cependant toujours observer l'effet inhibiteur du pigment B, lorsque l'on compare les deux éprouvettes.

Enfin, des cartographies ont été réalisées sur les échantillons de vernis dense contenant le pigment B, dans la solution de NaCl 0,001 M (Figure 4.12) et les clichés des éprouvettes blessées dans la solution de NaCl 0,001 M pour le vernis dense seul, et contenant le pigment B sont présentées sur la figure 4.9. Sur les cartographies, on observe que l'admittance dans la rayure diminue légèrement au cours du temps. Il apparaît donc que le pigment B a une action sur l'activité dans la rayure lorsqu'il est incorporé dans le vernis dense, même si cette action est moins visible que dans le cas du vernis poreux. On peut observer cette action sur les clichés des éprouvettes de vernis dense seul (Figure 4.13a) et contenant le pigment B (Figure 4.13b). Des produits de corrosion se sont déposés dans la rayure lorsque le pigment n'est pas utilisé. Au contraire, lorsque le pigment B est incorporé dans le revêtement, on ne distingue que très peu de produits de corrosion après 336 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,001 M.

4.2. Etude de revêtements blessés par SIEL

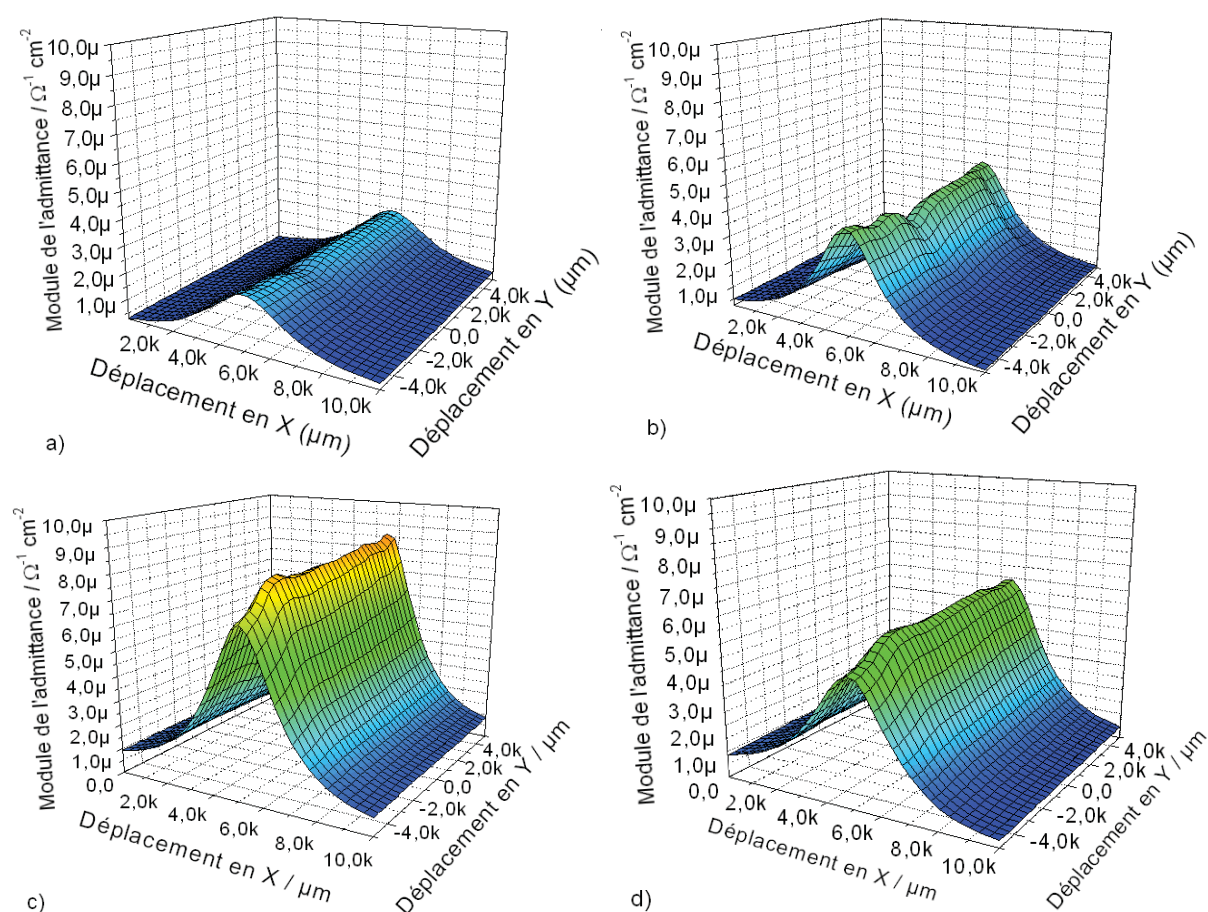


FIGURE 4.10 – Cartographies d'impédance locale ($f = 1$ kHz) obtenues après 24 h (a), 72 h (b), 168 h (c) et 336 h (d) d'immersion dans la solution de NaCl 0,001 M sur le revêtement poreux contenant le pigment B (15 %).

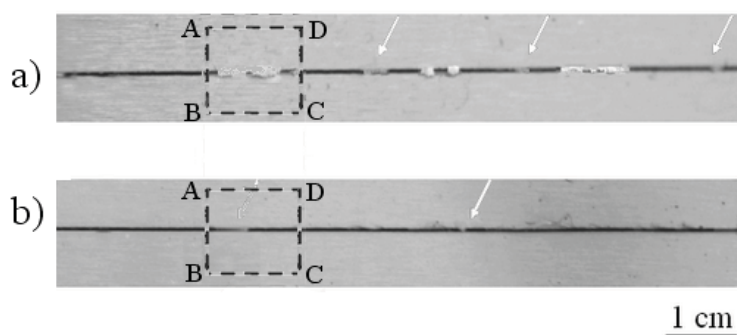


FIGURE 4.11 – Clichés des éprouvettes blessées après 336 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,001 M : (a) vernis poreux seul et (b) vernis poreux contenant le pigment B (15 %).

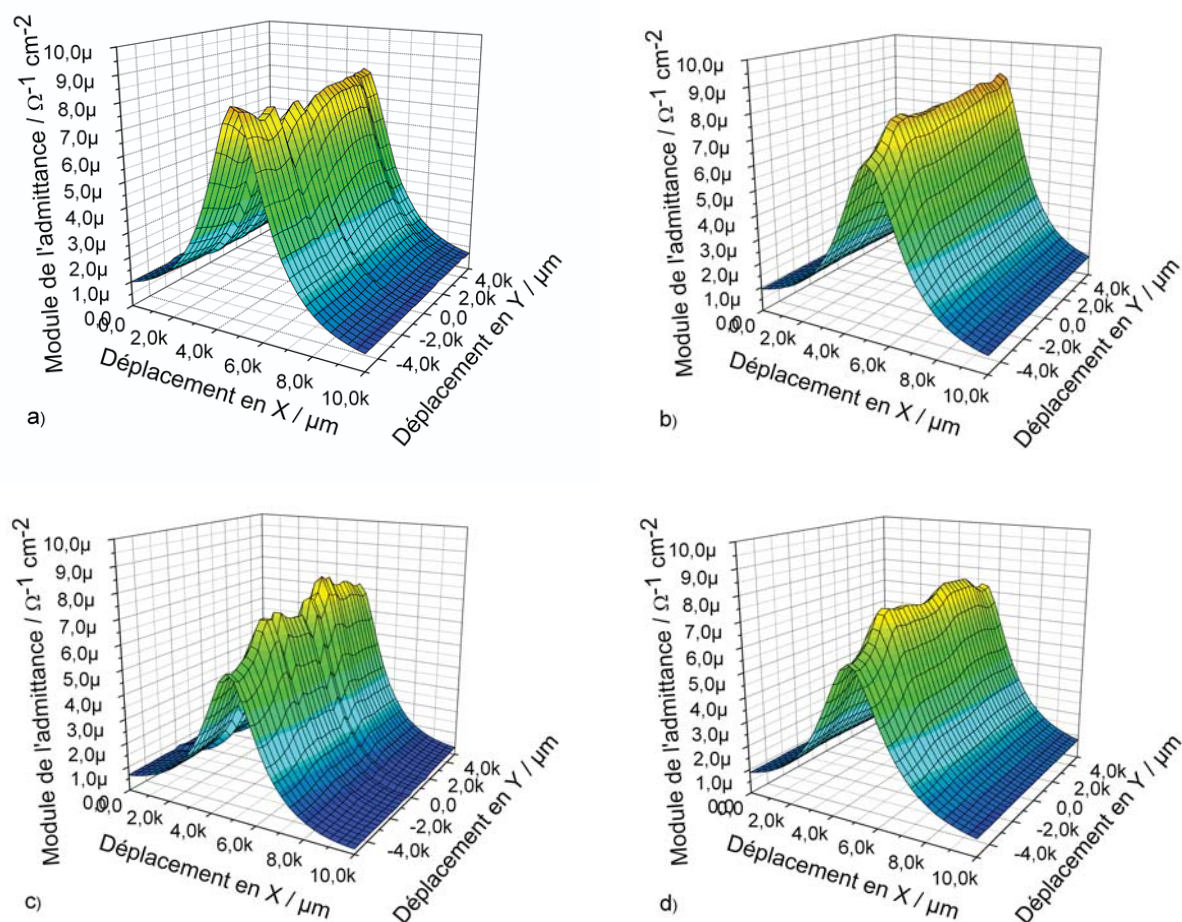


FIGURE 4.12 – Cartographies d'impédance locale ($f = 1$ kHz) obtenues après 24 h (a), 72 h (b), 168 h (c) et 336 h (d) d'immersion dans la solution de NaCl 0,001 M sur le revêtement dense contenant le pigment B (15 %).

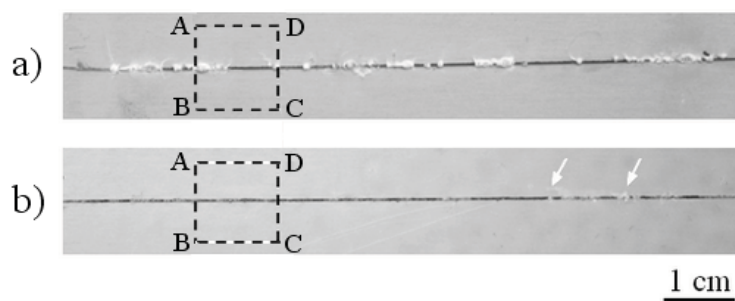


FIGURE 4.13 – Clichés des éprouvettes blessées après 336 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,001 M : (a) vernis dense seul et (b) vernis dense contenant le pigment B (15 %).

4.2.2 Présentation générale des diagrammes d'impédance locale

Les diagrammes d'impédance locale obtenus sur les systèmes blessés au-dessus de la rayure ont tous révélé une forme particulière. Dans cette partie du manuscrit, la représentation de Nyquist a été choisie, afin de visualiser la partie haute fréquence. Trois boucles ont pu être observées : une boucle inductive à haute fréquence, une boucle capacitive à moyenne fréquence, et enfin une autre boucle inductive à basse fréquence (Figures 4.14 et 4.15). Les trois boucles ne sont pas présentes sur tous les diagrammes. Seule, la boucle capacitive à moyenne fréquence a été observée sur tous les échantillons.

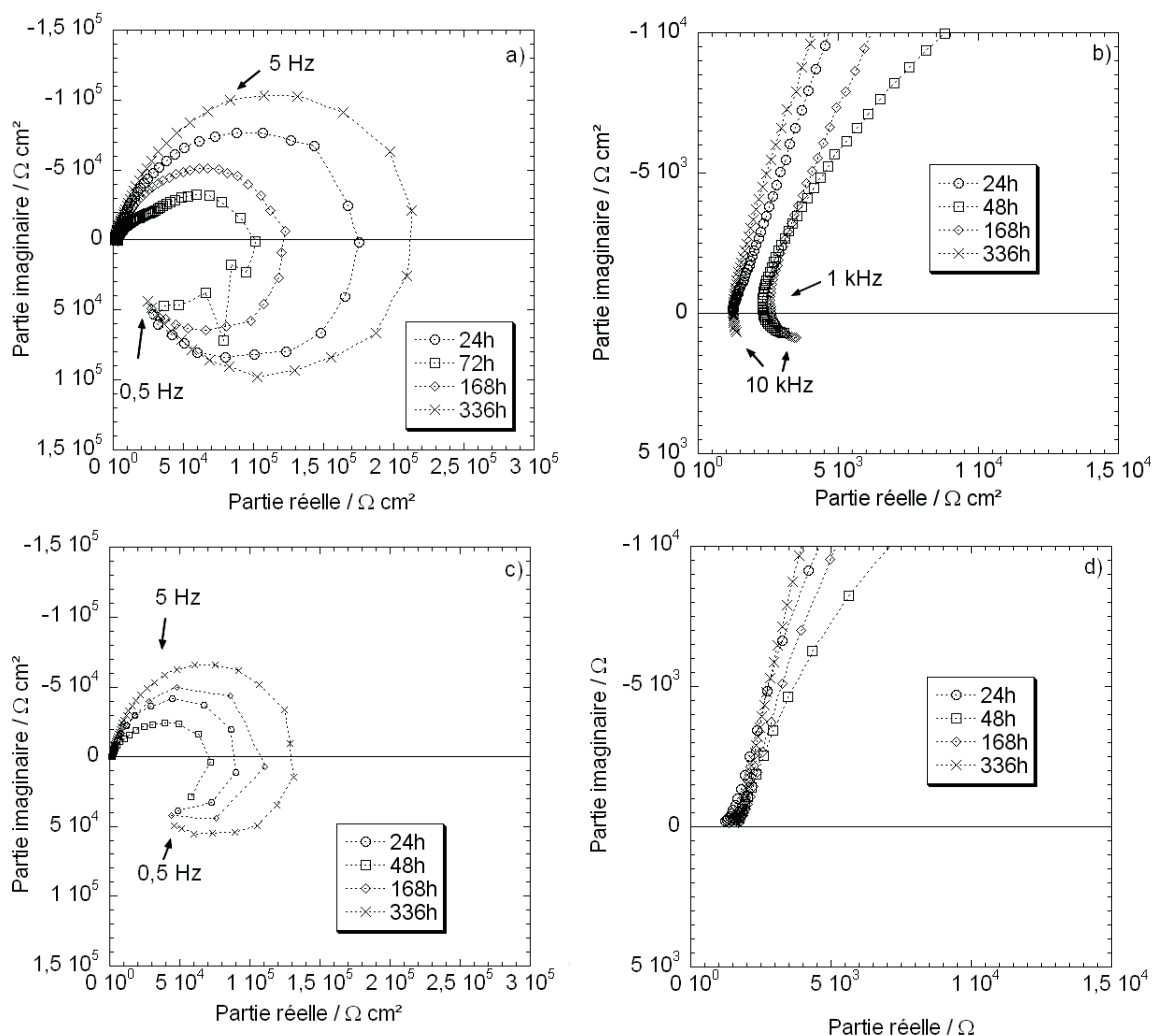


FIGURE 4.14 – Diagrammes d'impédance locale obtenus au cours du temps d'immersion dans la solution de **NaCl 0,1 M** pour les **verniss poreux** - diagramme complet (a) et partie HF (b) - **et dense** - diagramme complet (c) et partie HF (d) - contenant le pigment B (15 %)

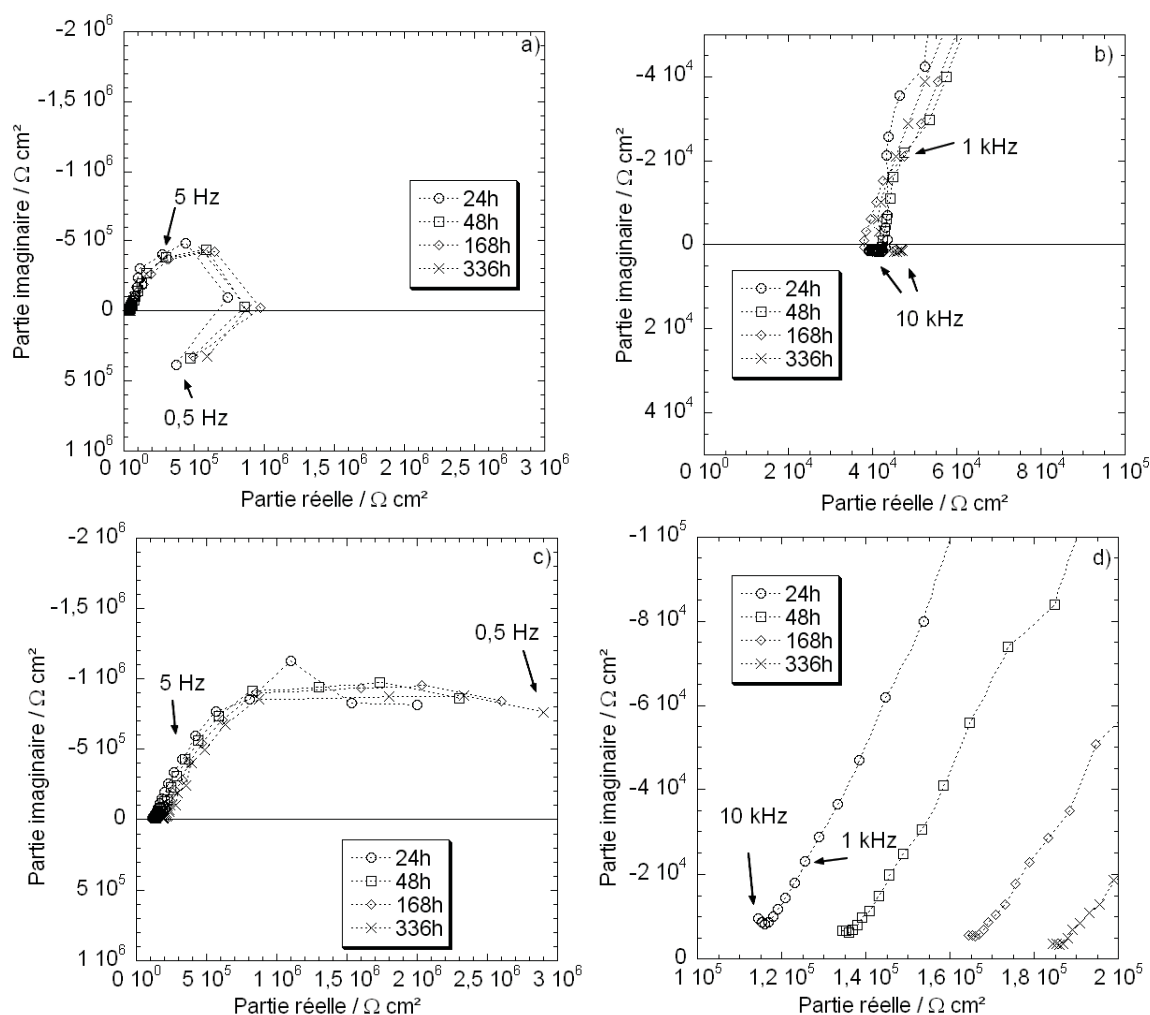


FIGURE 4.15 – Diagrammes d'impédance locale obtenus au cours du temps d'immersion dans la solution de **NaCl 0,001 M** pour les **verniss poreux** - diagramme complet (a) et partie HF (b) - **et dense** - diagramme complet (c) et partie HF (d) - contenant le pigment B (15 %)

A titre d'exemple, les diagrammes locaux obtenus pour les revêtements poreux et dense contenant le pigment B (15 %) dans les deux électrolytes (NaCl 0,1 M et 0,001 M) sont présentés sur les figures 4.14 et 4.15, respectivement. Ces exemples permettent d'illustrer tous les cas rencontrés. Les figures 4.14a et 4.14c, montrent les diagrammes complets obtenus dans la solution de NaCl 0,1 M, et indiquent la présence de la boucle inductive à basse fréquence. On remarque que la boucle inductive BF n'est pas présente sur les diagrammes obtenus pour le vernis dense dans la solution de NaCl 0,001 M (Figure 4.15c). Les boucles capacitives à moyenne fréquence sont visibles sur tous les diagrammes (figures 4.14a, 4.14c, 4.15a et 4.15c). Les boucles inductives à haute fréquence sont observées pour le vernis

4.2. Etude de revêtements blessés par SIEL

poreux contenant le pigment B dans les deux électrolytes (Figures 4.14b et 4.15b). Pour le revêtement dense, on n'observe pas de boucle inductive dans la partie haute fréquence (Figures 4.14d et 4.15d). On remarque que l'évolution des diagrammes locaux observée pour le revêtement poreux contenant le pigment B dans la solution de NaCl 0,001 M (figure 4.15d) est en accord avec celle obtenue sur les cartographies de la figure 4.10 puisqu'on observe une augmentation de l'impédance pour $f = 1$ kHz. Celle-ci a également été observée sur les cartographies (Figure 4.12), avec la légère diminution de l'admittance.

Un récapitulatif de la présence des boucles inductives observées en haute fréquence et basse fréquence est rassemblée dans le tableau 4.1 pour tous les systèmes testés.

Tableau 4.1 – Récapitulatif des différentes boucles présentes sur les diagrammes d'impédance locale obtenus sur les vernis et sur les systèmes pigmentés dans les solutions de NaCl 0,1 M et 0,001 M

	NaCl 0,1 M		NaCl 0,001 M	
	Boucle inductive HF	Boucle inductive BF	Boucle inductive HF	Boucle inductive BF
Vernis poreux	✓	✓	-	✓
Vernis poreux + B (15 %)	✓	✓	-	✓
Vernis poreux + C (5 %)	✓	✓	-	-
Vernis poreux + (B (10 %) + C (5 %))	✓	✓	-	✓
Vernis dense	-	✓	-	-
Vernis dense + B (15 %)	-	✓	-	-
Vernis dense + C (5 %)	-	✓	-	-
Vernis dense + (B (10 %) + C (5 %))	-	✓	-	✓

Dans ce tableau, on observe des différences importantes. La boucle inductive HF n'est observée que pour le vernis poreux. De plus, la boucle inductive BF est présente dans 3 cas sur 4 pour le vernis poreux en milieu NaCl 0,001 M. La boucle inductive BF est toujours présente dans la solution de NaCl 0,1 M pour les deux vernis avec et sans inhibiteur. Dans l'électrolyte le moins concentré, la boucle inductive HF n'est jamais observée quel que soit le revêtement étudié. La boucle inductive BF est observée de manière aléatoire. Les différences constatées dans ce tableau vont être analysées dans les deux parties suivantes.

4.2.3 Analyse de la partie haute fréquence des diagrammes

Dans cette partie, le comportement observé en haute fréquence dans la solution de NaCl 0,1 M pour les revêtements pigmentés poreux a été analysé. La figure 4.16 montre deux exemples de parties haute fréquence des diagrammes d'impédance locale, pour le vernis poreux seul (a) et le vernis contenant le mélange de pigments B (10 %) + C (5 %) (b). Dans le cas du vernis poreux, on observe une

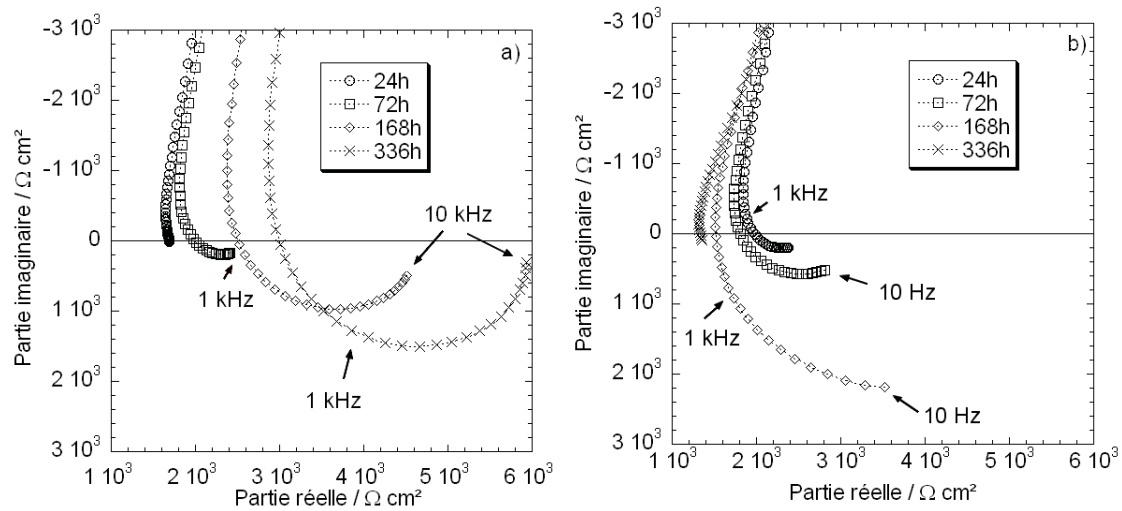


FIGURE 4.16 – Parties HF des diagrammes d'impédance locale pour différents temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,1 M (a) pour le vernis poreux seul et (b) pour le vernis poreux contenant le mélange de pigments B (10 %) + C (5 %)

augmentation de la taille de la boucle inductive avec le temps d'immersion. La forme de la boucle évolue avec le temps, en se rapprochant d'un demi-cercle de mieux en mieux défini. Dans le cas du revêtement contenant les pigments B et C, la boucle inductive HF n'est pas complète. De plus, son évolution n'est pas monotone comme dans le cas du vernis seul. La courbe obtenue après 168 h d'immersion se détache des autres et présente une boucle inductive HF de plus grande taille. Après 336 h d'immersion, la boucle inductive HF a disparu. La partie haute fréquence des diagrammes d'impédance locale est sensible aux distributions de courant et de potentiel. Les modifications des phénomènes qui se produisent dans la rayure permettent d'expliquer le changement observé sur la partie HF des diagrammes d'impédance (en particulier pour le vernis poreux). Des produits de corrosion ont pu s'accumuler dans la rayure, entraînant un changement dans la distribution des lignes de courant au niveau de la blessure. Au contraire, dans le cas de l'échantillon contenant les pigments B et C, la partie HF du diagramme montre

4.2. Etude de revêtements blessés par SIEL

peu d'évolution. Les pigments B et C ont été identifiés comme de bons inhibiteurs de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 ; dans ce cas peu de produits de corrosion se sont déposés grâce à l'action des deux pigments. Les diagrammes d'impédance locale ont été obtenus au milieu de l'arête (AB) du carré délimitant la zone d'étude en cartographie (cf figure 2.6). Dans le cas du revêtement poreux contenant le pigment B dans la solution de NaCl 0,1 M, aucun produit de corrosion n'a été observé à l'endroit où les diagrammes d'impédance locale ont été mesurés. Pour le vernis poreux seul, dans la solution de NaCl 0,1 M (figure 4.9a), on observe au contraire que proche de la zone de mesure, de nombreux produits de corrosion se sont déposés.

4.2.4 Influence de l'électrolyte et de la nature du vernis sur la boucle inductive BF des diagrammes

Plusieurs diagrammes d'impédance locale ont présenté une boucle inductive dans la partie BF (Tableau 4.1). Sur la figure 4.17, on peut observer les diagrammes complets obtenus dans la solution de NaCl 0,1 M, pour les vernis poreux et dense, seul et contenant le pigment B. Cette boucle est présente pour tous les revêtements dans la solution de NaCl 0,1 M. On remarque que les boucles inductives BF sont de plus grande taille pour les revêtements poreux (Figures 4.17a et 4.17b) que pour les revêtements denses (Figures 4.17c et 4.17d). Dans la majorité des cas, les boucles se rejoignent en un même point à la fréquence la plus basse, 0,5 Hz.

Dans l'autre électrolyte (NaCl 0,001 M), la boucle inductive BF est présente pour trois vernis poreux (vernis seul, et contenant le pigment B, et le mélange B+C), et pour le vernis dense, contenant le mélange B+C (Tableau 4.1). Garrigues et coll. [107] ont observé une boucle inductive dans la partie basse fréquence du diagramme d'impédance obtenu sur l'aluminium pur. Les auteurs ont utilisé un électrolyte composé de NaCl acidifié avec HCl ($\text{pH} \simeq 2$). La présence de la boucle inductive peut être assimilée à la présence d'espèces adsorbées telles que H_{ads}^+ [108], ou d'espèces intermédiaires [109]. Cette boucle est donc susceptible d'apparaître dans un environnement acide. La corrosion de l'aluminium est génératrice d'acidité. Or, la boucle inductive BF est observée à chaque fois que la solution la plus agressive est utilisée. Dans l'électrolyte le moins agressif, elle se manifeste en particulier dans le vernis poreux. Ceci est en accord avec les observations réalisées sur les rayures (Figures 4.8, 4.10 et 4.12). Les échantillons présentent plus de corrosion avec le vernis poreux qu'avec le vernis dense.

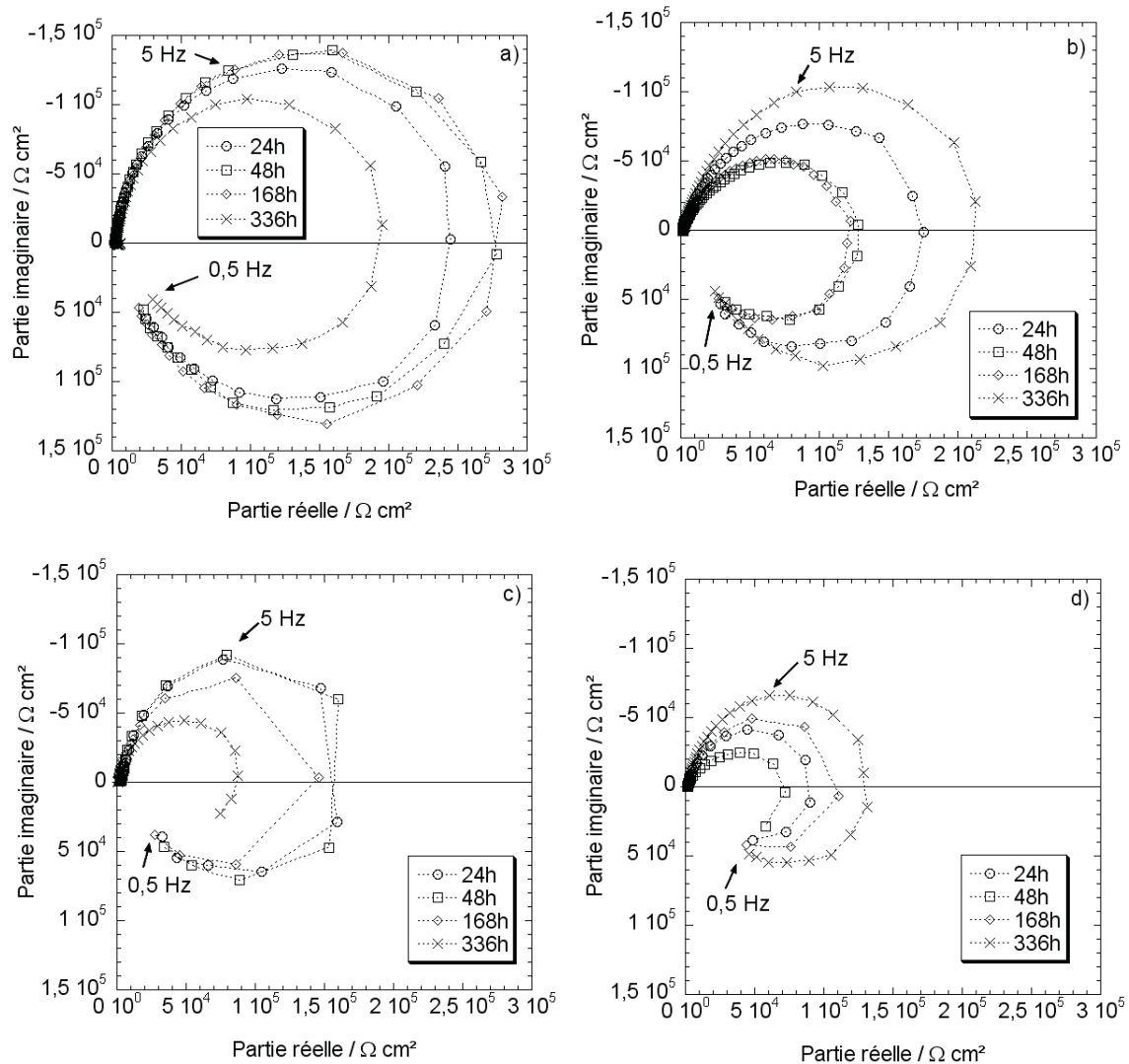


FIGURE 4.17 – Diagrammes d’impédance locale obtenus au cours du temps d’immersion dans la solution de NaCl 0,1 M pour (a) le vernis poreux seul, (b) le vernis poreux contenant le pigment B (15 %), (c) le vernis dense seul et (d) le vernis dense contenant le pigment B (15 %).

Sur ces diagrammes (Figures 4.17a et b), on peut observer que la taille de la boucle capacitive obtenue à moyenne fréquence diminue entre le vernis poreux seul et le vernis poreux contenant le pigment B. Dans le cas du vernis dense, la taille de la boucle reste la même, que le vernis soit seul ou contienne le pigment B. Comme cela a déjà été observé sur les cartographies, ce résultat montre que le vernis poreux permet au pigment B d’agir efficacement. Des résultats similaires ont été obtenus sur les revêtements contenant les pigments C et B + C.

4.3. Conclusions

L'analyse quantitative des données d'impédance reste malgré tout délicate. Dans cette étude, plusieurs vernis, avec et sans pigments, ont été analysés dans des solutions de conductivité différente. Il est difficile d'interpréter ces données car plusieurs paramètres rentrent en compte dans la mesure. Le positionnement vertical de la sonde, par exemple, n'a jamais été prise en compte : la sonde a été placée au plus près de l'électrode de travail, dans des conditions reproductibles. Tous les diagrammes réalisés ici ont été obtenus dans des conditions identiques pour chaque échantillon. Pour les cartographies, une seule fréquence a été utilisée (1 kHz). Or il est connu qu'en fonction de la fréquence, différents phénomènes peuvent être observés sur les données d'impédance locale. Montoya et coll [110] ont montré, par exemple, qu'un défaut dans un échantillon peut n'être repéré qu'en utilisant une valeur haute pour la fréquence. Il faut donc rester critique vis-à-vis de ces résultats, qui ouvrent une voie dans l'interprétation des données d'impédance locale. Une étude plus complète de tels systèmes blessés, en étudiant des paramètres tels que la position de la sonde, la conductivité, plusieurs valeurs de fréquence pour les cartographies et la mesure plus systématique de diagrammes locaux sur l'évolution de défauts dans la rayure serait nécessaire pour obtenir une caractérisation plus complète.

4.2.5 Conclusions

Dans cette partie, les cartographies en admittance locale réalisées à 1 kHz ont permis de montrer des résultats intéressants sur les revêtements blessés, notamment dans l'électrolyte le plus agressif. Les travaux récents de la littérature montrent, cependant, que le choix de la fréquence pourrait être amélioré afin de visualiser les défauts dans un revêtement de façon optimale. Les spectres locaux qui ont été obtenus ont montré plusieurs constantes de temps et l'attribution de ces constantes à des phénomènes physiques n'est pas évidente. Leur interprétation devra également être approfondie dans de futurs travaux, lors de l'étude de défauts de différentes tailles, et de différentes natures.

4.3 Conclusions

Une première étude des systèmes pigmentés par SIE a permis de montrer que l'incorporation de pigments anticorrosion dans le vernis poreux amène à une diminution des propriétés barrière du

4. Caractérisation des revêtements pigmentés par SIE et SIEL

revêtement. L'utilisation d'un vernis poreux a permis d'exacerber le comportement des pigments et de faire ressortir l'efficacité du pigment B. Pour ce système (vernis poreux + pigment B à 15 %) une résistance à la corrosion pendant 840 h d'immersion dans une solution agressive de NaCl 0,5 M a été obtenue. Ensuite, les pigments ont été incorporés dans le vernis dense. Les résultats de SIE ont montré que l'incorporation des pigments n'avait pas perturbé les propriétés barrière initiales du vernis dense et permettait d'obtenir une résistance à la corrosion pendant plusieurs semaines d'immersion.

Par la suite, les cartographies réalisées par SIEL sur des revêtements blessés à la fréquence de 1 kHz ont confirmé l'efficacité du pigment B en tant qu'inhibiteur de la corrosion, en particulier pour le vernis poreux. Les diagrammes d'impédance locale obtenus sur les différents revêtements ont présenté plusieurs constantes de temps, dont une boucle inductive à haute fréquence, une boucle capacitive à moyenne fréquence et une boucle inductive à basse fréquence. La partie haute fréquence des spectres d'impédance locale a montré une évolution, qui pourrait être due à l'accumulation de produits de corrosion dans la rayure. La boucle inductive observée à basse fréquence pourrait être liée à l'acidité issue des processus de corrosion se déroulant dans la rayure. Les résultats obtenus par SIEL ont permis d'amener un certain nombre de questions sur l'interprétation des données, et les travaux futurs à réaliser afin de permettre une caractérisation plus avancée des systèmes blessés.

Conclusions

L'objectif de cette thèse était de caractériser les propriétés de revêtements monocouches hybrides organique/inorganique vis-à-vis de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024. La démarche adoptée dans ce travail a consisté à utiliser de façon systématique la SIE, qui permet de visualiser les phénomènes se déroulant à travers le revêtement et à l'interface substrat/revêtement.

Tout d'abord des vernis (revêtements sans inhibiteurs) ont été caractérisés en fonction de plusieurs paramètres d'élaboration et de formulation. Pour l'un des vernis étudiés (dénommé vernis poreux), les résultats ont montré qu'une épaisseur d'au moins $20\text{ }\mu\text{m}$ était nécessaire. En outre, pour les quatre températures de séchage étudiées (60, 80, 100 et $120\text{ }^{\circ}\text{C}$) il a été montré qu'une température d'au moins $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ était nécessaire pour obtenir les meilleures propriétés barrière et le comportement le plus résistif de la partie basse fréquence des diagrammes. Cette monocouche poreuse avait un excès d'amine dans la formulation. Les propriétés barrière ont été améliorées en hydrolysant l'organosilane avec de l'acide acétique pendant 24 h. En augmentant la quantité d'organosilane dans la formulation les propriétés barrière du revêtement ont été améliorées de façon importante. Ensuite, l'addition d'un époxyde trifonctionnel dans la formulation, qui permet de faire réagir toutes les fonctions amine de la polyaminoamide a permis d'obtenir un revêtement beaucoup plus dense.

Le comportement CPE observé sur les diagrammes d'impédance a été étudié à l'aide d'un modèle de loi de puissance. Les résultats obtenus grâce au modèle ont montré un accord relativement satisfaisant entre les données expérimentales et théoriques, malgré les difficultés d'ajustement dans la partie très haute fréquence. Les profils de résistivité obtenus révèlent une zone de plus haute résistivité proche de l'interface métal/revêtement, qui contrôle les propriétés barrière du revêtement.

Les tests exploratoires d'adhérence par flexion trois points ont révélé des différences d'adhérence entre

les trois préparations de surface investiguées. Il a également été confirmé que la préparation de surface utilisée pour la monocouche hybride permet d'obtenir une très bonne adhérence.

Par la suite, les pigments inhibiteurs de corrosion ont été incorporés dans les revêtements hybrides. Pour le revêtement poreux, l'incorporation de l'acétate de cérium et le pigment B conduit à une diminution des propriétés barrière. L'augmentation de la concentration en acétate de cérium, en particulier au-delà de 10 %, a diminué les propriétés barrière dès le début de l'immersion. En revanche, l'immersion prolongée dans une solution agressive (NaCl 0,5 M) n'a pas donné lieu à l'apparition de corrosion avec le pigment B. L'acétate de cérium n'a pas pu être incorporé dans le vernis dense, car un précipité a été formé dans la base. Au contraire, avec l'incorporation du pigment B il a été montré non seulement que les propriétés barrière initiales du vernis étaient conservées, mais qu'aucune forme de corrosion n'apparaissait pendant plus de 840 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,1 M. L'incorporation du pigment C, ou du mélange B + C a également donné des résultats intéressants, proches de ceux obtenus avec le pigment B. Le vernis dense est apparu comme prometteur, car il garde ses propriétés barrière lors de l'incorporation des pigments. L'efficacité des pigments dans les vernis poreux et dense a été étudiée en réalisant une blessure et en caractérisant les phénomènes de cicatrisation par SIEL. Les cartographies obtenues à 1 kHz ont permis de confirmer les propriétés inhibitrices du pigment B, en suivant l'évolution du système au cours du temps d'immersion. L'évolution de la partie haute fréquence des spectres d'impédance locale pourrait être due à l'accumulation de produits de corrosion dans la rayure. Les résultats obtenus dans la partie basse fréquence pourraient être liés à l'acidité issue des processus de corrosion se déroulant dans la rayure. Les diagrammes d'impédance locale ont également permis de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation de deux vernis différents, et de deux électrolytes de concentrations différentes. La diversité des réponses obtenues a cependant rendu l'interprétation délicate, et une étude plus systématique sur un seul type de vernis, avec un seul type de pigment, permettrait d'aller plus loin dans l'interprétation des données.

Les travaux réalisés durant cette thèse ont permis une étude de deux mécanismes principaux : l'effet barrière et l'action électrochimique des pigments inhibiteurs de corrosion. Les propriétés barrière du revêtement ont été caractérisées principalement à l'aide du module d'impédance obtenu à haute

fréquence et l'application du modèle de loi de puissance a permis d'accéder à la distribution de la résistivité dans l'épaisseur du revêtement. Ce modèle ouvre une voie nouvelle à l'étude des revêtements, et des perspectives intéressantes face à la grande diversité des revêtements actuellement étudiés. Les expériences exploratoires réalisées ici montrent que l'utilisation de la SIEL dans l'étude d'un revêtement blessé demande encore à être approfondie. L'utilisation et l'interprétation des données peuvent encore être améliorées, en étudiant des paramètres tels que le positionnement de la sonde, et la fréquence utilisée sur des systèmes plus simples. Quant aux mesures d'adhérence, elles ont ici été réalisées à titre exploratoire. Un suivi systématique, couplé à des mesures d'impédance, permettrait d'avancer dans la connaissance des processus se déroulant à l'interface substrat/revêtement, et permettrait de caractériser un autre des mécanismes principaux mis en jeu par une peinture pour protéger un substrat métallique contre la corrosion.

Bibliographie

- [1] C. VARGEL : *Corrosion de l'aluminium*. Dunod, 1999.
- [2] G. BOISIER : *Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : application aux couches d'anodisation colmatées*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
- [3] V. GUILLAUMIN et G. MANKOWSKI : Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. *Corros. Sci.*, 41(3):421–438, 1998.
- [4] R.G. BUCHHEIT, R.P. GRANT, P.F. HLAVA, B. MCKENZIE et G.L. ZENDER : Local dissolution phenomena associated with S phase (Al_2CuMg) particles in aluminum alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.*, 144(8):2621–2628, 1997.
- [5] C. BARET-BLANC : *Etude comparative de la sensibilité à la germination et à la propagation des piqûres des alliages d'aluminium 2024 et 6056*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1997.
- [6] G. MANKOWSKI, C. LEMAITRE et H.H. STREHBLOW : *Corrosion localisée*, page 173. Les éditions de physique, 1994.
- [7] O. LUNDER et K. NISANCIOGLU : The effect of alkaline-etch pretreatment on the pitting corrosion of wrought aluminium. *Corrosion*, 44:414–422, 1998.
- [8] Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA : Pitting corrosion of aluminum. *Corros. Sci.*, 41(9):1743 – 1767, 1999.
- [9] R.G. BUCHHEIT : A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminum alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 142(11):3994–3996, 1995.

- [10] J. LI, Z. ZIQIAO, J. NA et T. CHENGYU : *Mater. Chem. Phys*, 91:325–329, 2005.
- [11] T. SUTER et R.C. ALKIRE : Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.*, 148(1):B36–B42, 2001.
- [12] N. BIRBILIS et R.G. BUCHHEIT : Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 152(4):B140–B151, 2005.
- [13] J.-B. JORCIN, C. BLANC, N. PEBERE, B. TRIBOLLET et V. VIVIER : Galvanic coupling between pure copper and pure aluminum. *J. Electrochem. Soc.*, 155(1):C46–C51, 2008.
- [14] M. B. VUKMIROVIC, N. DIMITROV et K. SIERADZKI : Dealloying and corrosion of Al alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.*, 149(9):B428–B439, 2002.
- [15] B.R.W. HINTON, D.R. ARNOTT et N.E. RYAN : Cerium conversion coatings for the corrosion protection of aluminium. *Mater. Forum*, 9:162–173, 1986.
- [16] F. MANSFELD et Y. WANG : Development of stainless aluminum alloys by surface modification. *Mater. Sci. Eng., A*, 198(1-2):51–61, 1995.
- [17] A.J. ALDYKIEWICZ, A.J. DAVENPORT et H.S. ISAACS : Studies of the formation of cerium-rich protective films using X-ray absorption near-edge spectroscopy and rotating disk electrode methods. *J. Electrochem. Soc.*, 143(1):147–154, 1996.
- [18] F. M. SEON et J. LESS : *Common Met.*, 148:73, 1989.
- [19] P.M. ASHRAF et S.M.A. SHIBLI : Reinforcing aluminium with cerium oxide : A new and effective technique to prevent corrosion in marine environments. *Electrochemistry Communications*, 9(3):443–448, 2007.
- [20] V. MOUTARLIER, B. NEVEU et M.P. GIGANDET : Evolution of corrosion protection for sol-gel coatings doped with inorganic inhibitors. *Surf. Coat. Technol.*, 202(10):2052–2058, 2008.
- [21] R.L. TWITE et G.P. BIERWAGEN : Review of alternatives to chromate for corrosion protection of aluminum aerospace alloys. *Prog. Org. Coat.*, 33(2):91–100, 1998.
- [22] C. CASENAVE : *Etude de la protection contre la corrosion d'un alliage d'aluminium au moyen de systèmes de peinture contenant des inhibiteurs non chromatisés*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1994.

BIBLIOGRAPHIE

- [23] M.L. ZHELUDKEVICH, K.A. YASAKAU, S.K. POZNYAK et M.G.S. FERREIRA : Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy. *Corros. Sci.*, 47(12): 3368–3383, 2005.
- [24] M.L. ZHELUDKEVICH, K.A. YASAKAU, A.C. BASTOS, O.V. KARAVAI et M.G.S. FERREIRA : On the application of electrochemical impedance spectroscopy to study the self-healing properties of protective coatings. *Electrochem. Commun.*, 9(10):2622–2628, 2007.
- [25] G. CHARLOT : *Réactions chimiques en solution aqueuse et caractérisation des ions*, 7ème édition. 1983.
- [26] K. NIKI, F.M. DELNICK et N. HACKERMAN : Behavior of salicylaldehyde and 8-hydroxyquinoline at a copper electrode. *J. Electrochem. Soc.*, 122(7):855–861, 1975.
- [27] C. CASENAVE, N. PEBERE et F. DABOSI : An electrochemical impedance study of the corrosion inhibition of a 2024 aluminum alloy in neutral chloride solutions. *Materials Science Forum*, 5:599–610, 1995.
- [28] M. EBELMEN : *Ann. Chem. Phys.*, 15:319, 1845.
- [29] W. GEFFCKEN et E. BERGER, Mai 1939.
- [30] R. ROY : *J. Am. Ceram. Soc.*, 39:145, 1956.
- [31] V. CHIOLA, J.E. RITSKO et C.D. VANDERPOOL, 1971.
- [32] F. ANDREATTA, L. PAUSSA, A. LANZUTTI, N.C. ROSERO-NAVARRO, M. APARICIO, Y. CASTRO, A. DURAN, D. ONDRATSCHEK et L. FEDRIZZI : Development and industrial scale-up of ZrO₂ coatings and hybrid organic-inorganic coatings used as pre-treatments before painting aluminium alloys. *Prog. Org. Coat.*, pages 3–14, 2011.
- [33] N.N. VOEVODIN, V.N. BALBYSHEV et M.S. DONLEY : Investigation of corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024-T3. *Prog. Org. Coat.*, 52(1):28–33, 2005.
- [34] K. JONCOUX-CHABROL : *Synthèse et fonctionnalisation de phyllosilicates de type talc : Applications à des revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [35] D. WANG et G.P. BIERWAGEN : Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Prog. Org. Coat.*, 64(4):327–338, 2009.

- [36] M. ASOMOZA, M.P. DOMÍNGUEZ, S. SOLÍS et T. LÓPEZ : Calorimetric study of the sol-gel silica gelation stage : Effect of gelation pH. *Mater. Lett.*, 33:153–160, 1997.
- [37] Y.J. DU, M. DAMRON, G. TANG, H. ZHENG, C.J. CHU et J.H. OSBORNE : Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates. *Prog. Org. Coat.*, 41(4):226–232, 2001.
- [38] Y. LIU, D. SUN, H. YOU et J.S. CHUNG : Corrosion resistance properties of organic-inorganic hybrid coatings on 2024 aluminum alloy. *Appl. Surf. Sci.*, 246(1-3):82–89, 2005.
- [39] M.L. ZHELUDKEVICH, R. SERRA, M.F. MONTEMOR, K.A. YASAKAU, I.M.M. SALVADO et M.G.S. FERREIRA : Nanostructured sol-gel coatings doped with cerium nitrate as pre-treatments for AA2024-T3 : Corrosion protection performance. *Electrochim. Acta*, 51(2):208–217, 2005.
- [40] A. CONDE, A. DURÁN et J.J. de DAMBORENEA : Polymeric sol-gel coatings as protective layers of aluminium alloys. *Prog. Org. Coat.*, 46(4):288–296, 2003.
- [41] S. JANA, M.A. LIM, I.C. BAEK, C.H. KIM et S.I. SEOK : Non-hydrolytic sol-gel synthesis of epoxysilane-based inorganic-organic hybrid resins. *Mater. Chem. Phys.*, 112(3):1008–1014, 2008.
- [42] S.V. LAMAKA, M.L. ZHELUDKEVICH, K.A. YASAKAU, M.F. MONTEMOR, P. CECÍLIO et M.G.S. FERREIRA : TiO_x self-assembled networks prepared by templating approach as nanostructured reservoirs for self-healing anticorrosion pre-treatments. *Electrochem. Commun.*, 8(3):421–428, 2006.
- [43] D. RAPS, T. HACK, J. WEHR, M.L. ZHELUDKEVICH, A.C. BASTOS, M.G.S. FERREIRA et O. NUYKEN : Electrochemical study of inhibitor-containing organic-inorganic hybrid coatings on AA2024. *Corros. Sci.*, 51(5):1012–1021, 2009.
- [44] P. ALVAREZ, A. COLLAZO, A. COVELO, X.R. NÓVOA et C. PÉREZ : The electrochemical behaviour of sol-gel hybrid coatings applied on AA2024-T3 alloy : Effect of the metallic surface treatment. *Prog. Org. Coat.*, 69:175–183, 2010.
- [45] M.F. MONTEMOR et M.G.S. FERREIRA : Analytical characterization of silane films modified with cerium activated nanoparticles and its relation with the corrosion protection of galvanised steel substrates. *Prog. Org. Coat.*, 63(3):330–337, 2008.

BIBLIOGRAPHIE

- [46] M.F. MONTEMOR, R. PINTO et M.G.S. FERREIRA : Chemical composition and corrosion protection of silane films modified with CeO_2 nanoparticles. *Electrochim. Acta*, 54(22):5179–5189, 2009.
- [47] M.L. ZHELUDKEVICH, R. SERRA, M.F. MONTEMOR, I.M. Miranda SALVADO et M.G.S. FERREIRA : Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings for AA2024-T3. *Surf. Coat. Technol.*, 200(9):3084–3094, 2006.
- [48] M.L. ZHELUDKEVICH, D.G. SHCHUKIN, K.A. YASAKAU, H. MÖHWALD et M.G.S. FERREIRA : Anticorrosion coatings with self-healing effect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor. *Chem. Mater.*, 19(3):402–411, 2007.
- [49] A. FRANQUET, C. Le PEN, H. TERRYIN et J. VEREECKEN : Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. *Electrochim. Acta*, 48(9):1245 – 1255, 2003.
- [50] K.A. YASAKAU, M.L. ZHELUDKEVICH, O.V. KARAVAI et M.G.S. FERREIRA : Influence of inhibitor addition on the corrosion protection performance of sol-gel coatings on AA2024. *Prog. Org. Coat.*, 63(3):352–361, 2008.
- [51] W.K. ASBECK et M.V. LOO : Critical pigment volume relationships. *Ind. Eng. Chem.*, 41(7):1470–1475, 1949.
- [52] G. P. BIERWAGEN et T. K. HAY : The reduced pigment volume concentration as an important parameter in interpreting and predicting the properties of organic coatings. *Prog. Org. Coat.*, 3(4):281–303, 1975.
- [53] R.E. LOBNIG, W. VILLALBA, K. GOLL, J. VOGELSANG, I. WINKELS, R. SCHMIDT, P. ZANGER et J. SOETEMANN : Development of a new experimental method to determine critical pigment-volume-concentrations using impedance spectroscopy. *Prog. Org. Coat.*, 55(4):363 – 374, 2006.
- [54] X.F. YANG, D.E. TALLMAN, V.J. GELLING, G.P. BIERWAGEN, L.S. KASTEN et J. BERG : Use of a sol-gel conversion coating for aluminum corrosion protection. *Surf. Coat. Technol.*, 140(1):44–50, 2001.

- [55] D. ALVAREZ, A. COLLAZO, M. HERNÁNDEZ, X.R. NÓVOA et C. PÉREZ : Characterization of hybrid sol-gel coatings doped with hydrotalcite-like compounds to improve corrosion resistance of AA2024-T3 alloys. *Prog. Org. Coat.*, 68(1-2):91–99, 2010.
- [56] M. SCHEM, T. SCHMIDT, J. GERWANN, M. WITTMAR, M. VEITH, G.E. THOMPSON, I.S. MOLCHAN, T. HASHIMOTO, P. SKELDON, A.R. PHANI, S. SANTUCCI et M.L. ZHELUDKEVICH : CeO_2 -filled sol-gel coatings for corrosion protection of AA2024-T3 aluminium alloy. *Corros. Sci.*, 51(10):2304–2315, 2009.
- [57] S. PELLICE, P. GALLIANO, Y. CASTRO et A. DURÁN. : Hybrid sol-gel coatings produced from TEOS and γ -MPS. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 28:81–86, 2003.
- [58] J. GALLARDO, P. GALLIANO et A. DURAN : *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 19:393, 2000.
- [59] L.S. KASTEN, J.T. GRANT, N. GREBASCH, N. VOEVODIN, F.E. ARNOLD et M.S. DONLEY : An XPS study of cerium dopants in sol-gel coatings for aluminum 2024-T3. *Surf. Coat. Technol.*, 140(1):11–15, 2001.
- [60] S. PARK et J.D. MACKENZIE : Sol-gel-derived tin oxide thin films. *Thin Solid Films*, 258(1-2):268 – 273, 1995.
- [61] L. BEAUNIER, I. EPELBOIN, J.C. LESTRADE et H. TAKENOUTI : Etude électrochimique, et par microscopie électronique à balayage, du fer recouvert de peinture. *Surf. Technol.*, 4(3):237 – 254, 1976.
- [62] H. FRICKE : The theory of electrolytic polarization. *Philos. Mag.*, 14:310–318, 1932.
- [63] Kenneth S. COLE et Robert H. COLE : Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics. *J. Chem. Phys.*, 9(4):341–351, 1941.
- [64] A. LASIA : *Modern aspects of electrochemistry*. Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, 1999.
- [65] G.J. BRUG, A.L.G. Van den EEDEN, M. SLUYTERS-REHBACH et J.H. SLUYTERS : The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *J. Electroanal. Chem.*, 176:275–295, 1984.
- [66] P. ZOLTOWSKI : On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *J. Electroanal. Chem.*, 443(1):149–154, 1998.

BIBLIOGRAPHIE

- [67] M.E. ORAZEM, N. PÉBÈRE et B. TRIBOLLET : Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data. *J. Electrochem. Soc.*, 153(4):B129–B136, 2006.
- [68] N.C. ROSERO-NAVARRO, S.A. PELLICE, A. DURÁN et M. APARICIO : Effects of Ce-containing sol-gel coatings reinforced with SiO₂ nanoparticles on the protection of AA2024. *Corros. Sci.*, 50(5):1283–1291, 2008.
- [69] F. ANDREATTA, P. ALDIGHIERI, L. PAUSSA, R. Di MAGGIO, S. ROSSI et L. FEDRIZZI : Electrochemical behaviour of ZrO₂ sol-gel pre-treatments on aa6060 aluminium alloy. *Electrochim. Acta*, 52(27):7545–7555, 2007.
- [70] P. CAMPESTRINI, H. TERRYN, J. VEREECKEN et J. H. W. de WIT : Chromate conversion coating on aluminum alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 151(6):B370–B377, 2004.
- [71] B. HIRSCHORN, M.E. ORAZEM, B. TRIBOLLET, V. VIVIER, I. FRATEUR et M. MUSIANI : Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films. *J. Electrochem. Soc.*, 157(12):C452–C457, 2010.
- [72] B. HIRSCHORN, M.E. ORAZEM, B. TRIBOLLET, V. VIVIER, I. FRATEUR et M. MUSIANI : Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films. *J. Electrochem. Soc.*, 157(12):C458–C463, 2010.
- [73] S.V. LAMAKA, M.L. ZHELUDKEVICH, K.A. YASAKAU, R. SERRA, S.K. POZNYAK et M.G.S. FERREIRA : Nanoporous titania interlayer as reservoir of corrosion inhibitors for coatings with self-healing ability. *Prog. Org. Coat.*, 58:127–135, 2007.
- [74] A. NAZAROV, T. PROSEK et D. THIERRY : Application of EIS and SKP methods for the study of the zinc/polymer interface. *Electrochim. Acta*, 53(25):7531–7538, 2008.
- [75] M. DORNBUSCH : The use of modern electrochemical methods in the development of corrosion protective coatings. *Prog. Org. Coat.*, 61(2-4):240–244, 2008.
- [76] A.G. KANNAN, N.R. CHOUDHURY et N.K. DUTTA : Electrochemical performance of sol-gel derived phospho-silicate-methacrylate hybrid coatings. *J. Electroanal. Chem.*, 641(1-2):28–34, 2010.
- [77] J.-B. JORCIN, M.E. ORAZEM, N. PÉBÈRE et B. TRIBOLLET : CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 51(8-9):1473–1479, 2006.

- [78] J.-B. JORCIN, E. ARAGON, C. MERLATTI et N. PÉBÈRE : Delaminated areas beneath organic coating : A local electrochemical impedance approach. *Corros. Sci.*, 48(7):1779–1790, 2006.
- [79] E. BAYET, F. HUET, M. KEDDAM, K. OGLE et H. TAKENOUTI : Local electrochemical impedance measurement : scanning vibrating electrode technique in ac mode. *Electrochim. Acta*, 44(24):4117 – 4127, 1999.
- [80] F. ZOU et D. THIERRY : Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of organic coatings. *Electrochim. Acta*, 42(20-22):3293–3301, 1997.
- [81] A.M. MIERISCH, J.YUAN, R.G. KELLY et S.R. TAYLOR : Probing coating degradation on AA2024-T3 using local electrochemical and chemical techniques. *J. Electrochem. Soc.*, 146(12): 4449–4454, 1999.
- [82] D.H. van der WEIJDE, E.P.M. van WESTING et J.H.W. de WIT : EIS measurements on artificial blisters in organic coatings. *Electrochim. Acta*, 41(7-8):1103–1107, 1996.
- [83] W. FUNKE : Blistering of paint films and filiform corrosion. *Prog. Org. Coat.*, 9(1):29–46, 1981.
- [84] M.C.S.S. MACEDO, I.C.P. MARGARIT-MATTOS, F.L. FRAGATA, J.-B. JORCIN, N. PÉBÈRE et O.R. MATTOS : Contribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. *Corros. Sci.*, 51(6): 1322 – 1327, 2009.
- [85] C. BLANC, M.E. ORAZEM, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET, V. VIVIER et S. WU : The origin of the complex character of the ohmic impedance. *Electrochim. Acta*, 55(21):6313 – 6321, 2010.
- [86] L. LACROIX : *Mécanismes de corrosion localisée de l’alliage d’aluminium 2024. Apport de la microscopie à force atomique (AFM) couplée au mode Kelvin et des alliages modèles*. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [87] J. NEWMAN : Current distribution on a rotating disk below the limiting current. *J. Electrochem. Soc.*, 113(12):1235–1241, 1966.
- [88] R. S. LILLARD, P. J. MORAN et H. S. ISAACS : A novel method for generating quantitative local electrochemical impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 139:1007–1012, 1992.
- [89] G. BOISIER, N. PORTAIL et N. PÉBÈRE : Corrosion inhibition of 2024 aluminium alloy by sodium decanoate. *Electrochim. Acta*, 55(21):6182 – 6189, 2010.

BIBLIOGRAPHIE

- [90] I. FRATEUR, V.M.-W. HUANG, M.E. ORAZEM, N. PÉBÈRE, B. TRIBOLLET et V. VIVIER : Local electrochemical impedance spectroscopy : Considerations about the cell geometry. *Electrochim. Acta*, 53(25):7386–7395, 2008.
- [91] M. AUFRAY : *Caractérisation physico-chimique des interphases époxyde-amine / oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*. Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [92] A.A. ROCHE, P. DOLE et M. BOUZZIRI : Measurement of the practical adhesion of paint coatings to metallic sheets by the pull-off and three-point flexure tests. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 8:587–609, 1994.
- [93] A.A. ROCHE, A.K. BEHME et J.S. SOLOMON : A three-point flexure test configuration for improved sensitivity to metal / adhesive interfacial phenomena. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2:249–254, 1982.
- [94] C. LEPEN, C. LACABANNE et N. PÉBÈRE : Structure of waterborne coatings by electrochemical impedance spectroscopy and a thermostimulated current method : influence of fillers. *Prog. Org. Coat.*, 39(2-4):167–175, 2000.
- [95] J. KITTEL, N. CELATI, M. KEDDAM et H. TAKENOUTI : Influence of the coating-substrate interactions on the corrosion protection : characterisation by impedance spectroscopy of the inner and outer parts of a coating. *Prog. Org. Coat.*, 46(2):135 – 147, 2003. 5th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy held at Marilleva, Trento, Italy.
- [96] D. BATTOCCHI, A.M. SIMOES, D.E. TALLMAN et G.P. BIERWAGEN : Electrochemical behaviour of a mg-rich primer in the protection of al alloys. *Corros. Sci.*, 48(5):1292 – 1306, 2006.
- [97] T.A. TRUC, T.T. X. HANG, V.K. OANH, E. DANTRAS, C. LACABANNE, D. OQUAB et N. PÉBÈRE : Incorporation of an indole-3 butyric acid modified clay in epoxy resin for corrosion protection of carbon steel. *Surf. Coat. Technol.*, 202(20):4945 – 4951, 2008.
- [98] C. LEPEN : *Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique et de courants thermostimulés de polymères chargés hydrodiluables pour peintures aéronautiques*. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, 2000.

- [99] J.L. TROMPETTE, L. MASSOT, L. ARURAUULT et S. FONTORBES : Influence of the anion specificity on the anodic polarization of titanium. *Corros. Sci.*, 53(4):1262 – 1268, 2011.
- [100] C. LEPEN, C. LACABANNE et N. PÉBÈRE : Characterisation of water-based coatings by electrochemical impedance spectroscopy. *Prog. Org. Coat.*, 46(2):77–83, 2003.
- [101] W. STRUNZ, C. A. SCHILLER et J. VOGELSANG : *Electrochim. Acta*, 51:1437–1442, 2006.
- [102] J.R. MACDONALD : *Impedance Spectroscopy*. Wiley, 1987.
- [103] M.R. Shoar ABOUZARI, F. BERKEMEIER, G. SCHMITZ et D. WILMER : *Solid State Ionics*, 180:922, 2009.
- [104] B.R. HINDERLITER, S.G. CROLL, D.E. TALLMAN, Q. SU et G.P. BIERWAGEN : *Electrochim. Acta*, 51:4505, 2006.
- [105] M. MUSIANI, M. E. ORAZEM, N. PEBERE, B. TRIBOLLET et V. VIVIER : Constant-phase-element behavior caused by coupled resistivity and permittivity distributions in films. *J. Electrochem. Soc.*, 158(12):C424–C428, 2011.
- [106] D.M. BRASHER et A.H. KINGSBURY : *J. Appl. Chem.*, 4:62, 1954.
- [107] L. GARRIGUES, N. PÉBÈRE et F. DABOSI : An investigation of the corrosion inhibition of pure aluminum in neutral and acidic chloride solutions. *Electrochim. Acta*, 41(7-8):1209 – 1215, 1996.
- [108] H.J.W. LENDERINK, M.V.D. LINDEN et J.H.W. De WIT : Corrosion of aluminium in acidic and neutral solutions. *Electrochim. Acta*, 38(14):1989 – 1992, 1993.
- [109] A. FRICHET, P. GIMENEZ et M. KEDDAM : An impedance investigation of thin oxide layers on pure aluminium and of their water content. *Electrochim. Acta*, 38(14):1957 – 1960, 1993.
- [110] R. MONTOYA, F.R. GARCIA-GALVAN, A. JIMENEZ-MORALES et J.C. GALVAN : Effect of conductivity and frequency on detection of heterogeneities in solid/liquid interfaces using local electrochemical impedance : Theoretical and experimental study. *Electrochemistry Communications*, 15(1):5 – 9, 2012.

BIBLIOGRAPHIE

Titre : Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique globale et locale d'une monocouche hybride organique-inorganique respectueuse de l'environnement pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024.

Résumé : L'utilisation de revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion des métaux est une alternative aux traitements à base de chromates, proscrits du fait de leur forte toxicité. Ces travaux de thèse ont porté sur la caractérisation de monocouches hybrides organique-inorganique contenant des pigments inhibiteurs de corrosion non toxiques, pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024. Tout d'abord, la caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique de différents revêtements relativement poreux a permis d'analyser l'influence de l'épaisseur, de la température de séchage, de l'hydrolyse de la partie silane et du ratio amine/organosilane sur les performances du revêtement, en particulier des propriétés barrière. Puis, l'ajout d'un époxy dans la formulation a permis d'augmenter de façon significative les propriétés barrière du film. Les diagrammes d'impédance présentent une dispersion en fréquence, exprimée en termes de « constant phase element » (CPE), en haute et basse fréquence. En haute fréquence, ce comportement a été analysé à l'aide d'un modèle qui permet d'obtenir des profils de résistivité dans l'épaisseur du revêtement et au cours du temps d'immersion. Ce modèle est appliqué pour la première fois à l'étude de revêtements. Différents pigments inhibiteurs de corrosion ont ensuite été incorporés dans des revêtements de porosité différente. L'action des inhibiteurs est exacerbée lorsqu'ils sont incorporés dans un revêtement poreux. Néanmoins, lorsqu'ils sont incorporés dans un film dense, les performances vis-à-vis de la résistance à la corrosion sont élevées.

Mots-clés : SIE, SIEL, corrosion, revêtements, alliage d'aluminium 2024.